



Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre

Maylis Orio

► To cite this version:

Maylis Orio. Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00178652

HAL Id: tel-00178652

<https://theses.hal.science/tel-00178652>

Submitted on 11 Oct 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée par

Maylis Orio

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier

Grenoble I

(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : Chimie Physique Moléculaire et Structurale

**Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des
propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer.
Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre**

Soutenue le 05.10.2007

Composition du jury :

M. Fontecave (Président)
P. Bertrand (Rapporteur)
J-J. Girerd (Rapporteur)
L. Noodleman
S. Gambarelli
J-M. Mouesca

Thèse préparée au Laboratoire de Résonances Magnétiques
Service de Chimie Inorganique et Biologique
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
Direction des Sciences de la Matière
Commissariat à l'Energie Atomique – Centre de Grenoble

THESE

présentée par

Maylis Orio

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier

Grenoble I

(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : Chimie Physique Moléculaire et Structurale

**Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des
propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer.
Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre**

Soutenue le 05.10.2007

Composition du jury :

M. Fontecave (Président)
P. Bertrand (Rapporteur)
J-J. Girerd (Rapporteur)
L. Noodleman
S. Gambarelli
J-M. Mouesca

Thèse préparée au Laboratoire de Résonances Magnétiques
Service de Chimie Inorganique et Biologique
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
Direction des Sciences de la Matière
Commissariat à l'Energie Atomique – Centre de Grenoble

A ma famille

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Département de la Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée du Commissariat à l'Energie Atomique, dans le Laboratoire de Résonances Magnétiques dirigé par Monsieur Michel Bardet que je tiens à remercier pour son accueil chaleureux.

Mes plus sincères remerciements vont à mon directeur de recherche, Monsieur Jean-Marie Mouesca. Son expérience et ses grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour le temps et l'attention qu'il m'a accordé tout au long de ces années.

Je suis reconnaissante à Messieurs les Professeurs Patrick Bertrand et Jean-Jacques Girerd d'avoir accepté de juger ce travail de thèse et d'en être les rapporteurs. Leurs commentaires et leurs questions m'ont permis de clarifier ma rédaction et m'ont donné de nouvelles pistes de réflexion.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Marc Fontecave d'avoir accepté de présider cette commission d'examen et je suis reconnaissante à Monsieur Serge Gambarelli d'avoir accepté d'y participer. Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Louis Noodleman de sa présence et je lui exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans le soutien constant des membres passés et actuels de ce laboratoire. Je leur en suis reconnaissante et je tiens à remercier tout particulièrement Guillaume Gerbaud, Michel Bardet, Pierre-Alain Bayle, Laurent Le Pape et Sabine Hediger avec qui j'ai eu tant de discussions intéressantes.

Je remercie également tous mes collègues et amis de longue date qui se reconnaîtront ici. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien.

J'adresse enfin un grand merci à toute ma famille et en particulier à Jérôme, de m'avoir supporté et aidé tout au long de ces trois riches années.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
 Chimie Théorique : Concepts et Méthodes	
Partie A : Les Méthodes <i>ab initio</i>.....	3
A. 1. Généralités	3
A.1.1. Hamiltonien Moléculaire	3
A.1.2. L'Approximation Born-Oppenheimer	4
A. 2. L'Approximation Hartree-Fock.....	5
A. 3. Fonctions de base.....	8
A. 4. Formulation de la Corrélation Electronique	10
A. 5. Les Méthodes Post-Hartree-Fock	11
A.5.1. La Méthode Perturbative Møller-Plesset	11
A.5.2 Les Méthodes Multi-Configurationnelles.....	12
A.5.2.i L'Interaction de Configurations	12
A.5.2.ii La Méthode de l'Espace Actif Complet : CASSCF.....	13
A.5.2.iii La Méthode mixte CASPT2.....	14
Références bibliographiques.....	14
 Partie B	
La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	15
B. 1. Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	15
B.1.1. La Densité Electronique.....	16
B.1.2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn	16
B.1.3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn	17
B.1.4. Equations de Kohn-Sham : Approche orbitale	18
B. 2. Traitement de l'échange et de la corrélation.....	20
B.2.1. Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn.....	20
B.2.2. Approximation locale	21
B.2.3. L'approximation du gradient généralisé	22
B.2.4. Les fonctionnelles hybrides	25
B.2.5. Les logiciels	26
B. 3. Les applications de la DFT en chimie bio-inorganique.....	28
Références bibliographiques.....	32

CHAPITRE II L'atome de fer dans tous ses états.....35

II. 1. Niveaux d'énergie de l'ion libre	35
II.1.1. Hamiltonien électronique	35
II.1.2. Configuration d ⁿ et microétats.....	36
II.1.3. Répulsion électronique et termes spectroscopiques	38
II.1.4. Couplage spin-orbite	41
II.1.5. Polarisation de spin	44
II. 2. L'ion de fer et son environnement	45
II.2.1. Levée de dégénérescence du niveau 3d.....	46
II.2.1.i Symétrie sphérique	46
II.2.1.ii Symétrie octaédrique.....	46
II.2.1.iii Symétrie tétraédrique.....	48
II.2.1.iv Termes spectroscopiques.....	49
II.2.2. Champ fort versus champ faible.....	50
II.2.3. Effet Jahn-Teller et abaissement de symétrie.....	53
II.2.4. Blocage du moment cinétique orbital.....	58
Références bibliographiques.....	60

CHAPITRE III Magnétisme et Interaction d'échange.....61

III. 1. L'interaction d'échange isotrope	61
III.1.1. Introduction.....	61
III.1.2. Premiers développements.....	62
III.1.3. L'hamiltonien effectif HDVV.....	65
III.1.4. Les différentes approches.....	68
III.1.4.i L'approche "Liaison de Valence".....	71
III.1.4.ii L'approche "Orbitale Moléculaire".....	73
III.1.4.iii L'approche "Symétrie Brisée".....	75
III. 2. La délocalisation électronique	85
III.1.1. Introduction.....	85
III.2.1. L'interaction de double échange.....	88
III.2.1.i Cas général	88
III.2.1.ii En l'absence d'asymétrie locale	90
III. 3. La localisation électronique	92
III.3.1. La contribution statique.....	93
III.3.2. La contribution dynamique.....	97
III.3.2.i Introduction	97
III.3.2.ii Couplage vibronique et interaction de double échange	101
III.3.3. Couplage des effets dynamiques et statiques.....	106
Références bibliographiques.....	108

CHAPITRE IV Spectroscopies et Hamiltonien de spin.....111

IV. 1. Hamiltonien de spin.....	111
IV. 2. La spectroscopie RPE.....	113
IV.2.1. Introduction.....	113
IV.2.2. L'effet Zeeman électronique.....	115
IV.2.3. Dérivation des grandeurs caractéristiques.....	117
IV.2.4. Tenseur \tilde{g} , Eclatement à champ nul et Applications.....	121
IV.2.5. Autres contributions.....	125
IV.2.5.i <i>L'éclatement à champ nul : origine spin-spin</i>	126
IV.2.5.ii <i>L'éclatement à champ nul : contribution anisotrope</i>	126
IV.2.5.iii <i>Terme d'échange antisymétrique</i>	127
IV.2.5.iv <i>Terme de double échange antisymétrique</i>	129
IV. 3. La spectroscopie Mössbauer.....	130
IV.3.1. Introduction.....	130
IV.3.2. L'effet Mössbauer.....	131
IV.3.3. Hamiltonien de spin.....	135
IV.3.4. Grandeurs caractéristiques.....	137
IV.3.4.i <i>Le déplacement isomérique</i>	137
IV.3.4.ii <i>L'éclatement quadripolaire</i>	140
IV.3.4.iii <i>Structure magnétique</i>	142
Références bibliographiques.....	145

CHAPITRE V**Spectroscopie Mössbauer et Modélisation DFT.....147**

V. 1. Méthodologie	147
V. 2. Le système de référence : le complexe de fer.....	152
V.2.1. Etat de l'art	152
V.2.2. Courbes de calibration	160
V.2.2.i <i>Modélisation du déplacement isomérique</i>	160
V.2.2.ii <i>Modélisation de l'éclatement quadripolaire</i>	166
V.2.2.iii <i>Conclusions</i>	167
Références bibliographiques.....	169
V. 3. Le système biologique : la catalase	170
V.3.1. Etat de l'art	170
V.3.1.i <i>Présentation du composé</i>	170
V.3.1.ii <i>Problématique du sujet</i>	172
V.3.2. Corrélations expérience/calculs théoriques	173
V.3.2.i <i>Etude de l'enzyme native</i>	173
V.3.2.ii <i>Etude du composé II</i>	174
V.3.2.iii <i>Etude du composé I</i>	183
V.3.2.iv <i>Conclusions</i>	185
Références bibliographiques.....	187

Annexe 1.....	188
---------------	-----

CHAPITRE VI

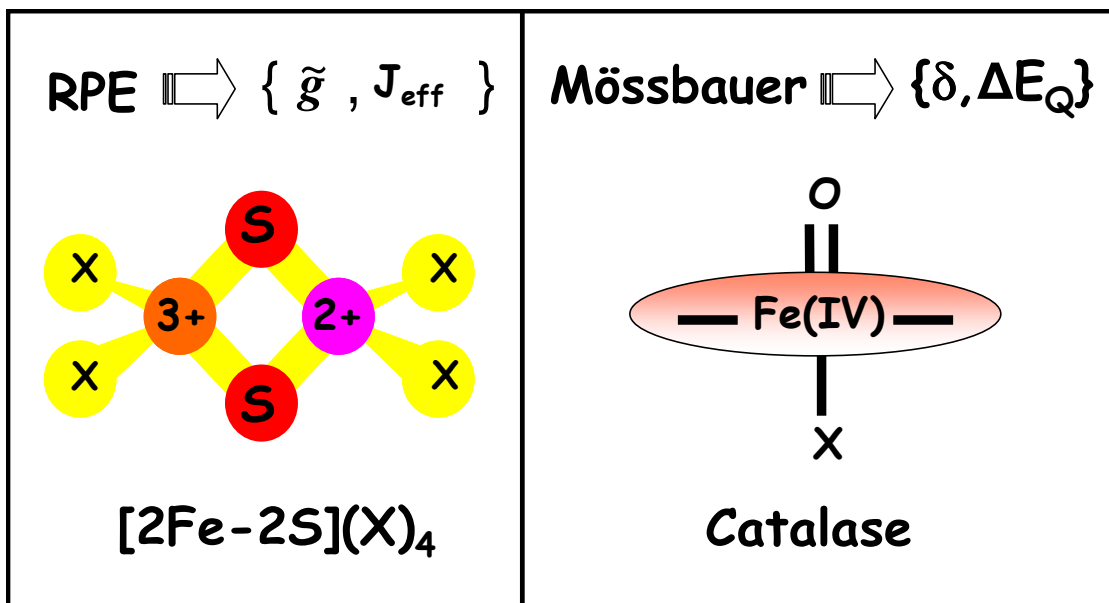
Spectroscopie RPE et Modélisation DFT.....189

VI. 1. Le système biologique : la Protéine Fer-Soufre	189
VI.1.1. Introduction générale : les centres [Fe-S] et [2Fe-2S].....	190
VI.1.1.i Structures et Classification	190
VI.1.1.ii Rôle et Fonction	191
VI.1.2. Les différentes familles de protéines à centres [Fe-S].....	192
VI.1.2.i Les Rubrédoxines	192
VI.1.2.ii Les autres familles : Desulfoferrédoxine et Rubrérythine	192
VI.1.3. Les différentes familles de protéines à centres [2Fe-2S].....	193
VI.1.3.i Les Ferrédoxines	193
VI.1.3.ii Les Xanthine Oxydases	197
VI.1.3.iii Les protéines Rieske.....	199
VI.1.4. Les différentes familles de protéines fer-soufre complexes	202
VI.1.4.i La Nitrogénase.....	203
VI.1.4.ii L'Hydrogénase	203
VI.1.4.iii La Sulfite Réductase.....	204
VI.1.5. Analogues Synthétiques de protéines à centres fer-soufre	205
VI. 2. Modélisation du tenseur \tilde{g} : une revue critique	207
VI.2.1. Etat de l'art et Modèles.....	207
VI.2.2. Etude des centres fer-soufre des protéines Rieske.....	213
VI.2.2.i Corrélations magnéto-structurales	213
VI.2.2.ii Limites du modèle de Bertrand et al.	221
VI.2.2.iii Paramétrisation du calcul de tenseur \tilde{g}	224
VI. 3. Tenseur \tilde{g} : nouvelle approche phénoménologique	228
VI.3.1. Compétition des termes ΔE et B et Matrice énergie	229
VI.3.2. La prise en compte du couplage vibronique	232
VI.3.2.i Premier cas : $B = 0$ et $\Delta E_{stat} = 0$	233
VI.3.2.ii Second cas : $B \neq 0$ et $\Delta E_{stat} \approx 0$	236
VI.3.2.iii Troisième cas : $B \neq 0$ et $\Delta E_{stat} \neq 0$	241
VI.3.3. Le calcul de la constante d'échange	245
VI.3.4. Le calcul du tenseur \tilde{g}	247
VI. 4. Applications aux protéines à centres [2Fe-2S].....	250
VI.4.1. Présentation des systèmes étudiés.....	250
VI.4.2. Méthodologie DFT	255
VI.4.3. Ferrédoxines et Rieske.....	257
VI.4.4. Mutants de Ferrédoxines, de Rieske et Complexes Modèles	266
VI.4.5. Rieske déprotonées et Xanthines Oxydases.....	271
VI.4.6. Thiorédoxine.....	282
VI.4.7. Conclusions et Perspectives.....	286
Références bibliographiques.....	290

Annexe 2.....	297
Annexe 3.....	305
Conclusion générale.....	311

Introduction générale

Le travail de thèse qui est présenté dans ce manuscrit est dédié à l'étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité des propriétés spectroscopiques et magnétiques de composés bioinorganiques à base de fer. Ce travail est axé selon deux thématiques principales ayant pour objectif commun la modélisation théorique de paramètres spectroscopiques.



La première étude qui a été entreprise concerne le calcul des deux quantités caractéristiques issues de la spectroscopie Mössbauer : le déplacement isomérique δ et l'éclatement quadripolaire ΔE_Q . Dans un premier temps, nous nous sommes intéressée à des systèmes simples du type complexes inorganiques et nous avons tenté de mettre en place des corrélations calculs-expérience permettant de relier les paramètres Mössbauer expérimentaux avec les quantités issues de calculs DFT. Par la suite, sur la base d'une collaboration avec O.Horner, P.Solari, J-L.Oddou, P.Bonville et H.Jouve, nous avons entrepris l'étude d'un système complexe, la catalase qui est un composé héminique à base de fer. Notre rôle a consisté à modéliser à l'aide des calculs DFT les données expérimentales de spectroscopie Mössbauer et à confirmer l'existence de différentes formes de ce système. Ceci a donné lieu à une publication dans le Journal of Biological Inorganic Chemistry.

La seconde étude que nous avons menée est relative au calcul du paramètre caractéristique issue de la spectroscopie de Résonance paramagnétique Electronique : le tenseur \tilde{g} . Dans un premier temps, nous nous sommes intéressée aux modèles de calculs théoriques qui permettait de calculer cette quantité aux sein d'agrégats fer-soufre réduits. Nous avons entrepris une démarche critique de ces modèles et nous avons proposé notre propre méthodologie de calcul du tenseur \tilde{g} . Dans un second temps, nous avons entrepris l'étude majeure de ce travail de thèse. Celle-ci concerne un ensemble varié de clusters [2Fe-2S] issus de protéines pour lesquels nous avons tenté de rationaliser et d'harmoniser les variations de valeurs moyennes de tenseur \tilde{g} $\{g_{\text{av}}\}$ et de constantes d'échange effectives J_{eff} . Ce travail vise à mettre en place un modèle phénoménologique et semi-quantitatif permettant d'estimer l'impact de la localisation/délocalisation électronique dans les systèmes fer-soufre réduits. Les résultats de ce travail ont été soumis dans le journal Inorganic Chemistry.

Ce manuscrit va s'articuler de la manière suivante :

- Dans le chapitre I, nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Dans le chapitre II, nous décrirons le système de référence, l'ion de fer, d'un point de vue quantique et spectroscopique.
- Dans le chapitre III, nous présenterons l'ensemble des interactions majeures dont le site métallique de fer peut être le siège lorsqu'il est présent sous forme de dimère. Les concepts d'échange, de double échange, de piégeage électronique et de couplage vibronique seront notamment évoqués.
- Dans le chapitre IV, nous nous consacrerons à la description des deux grandes techniques spectroscopiques auxquelles nous nous sommes intéressée. Nous introduirons la technique RPE ainsi que sa quantité caractéristique, le tenseur \tilde{g} . Nous présenterons la spectroscopie Mössbauer ainsi que ses deux quantités-clés : le déplacement isomérique δ et l'éclatement quadripolaire ΔE_Q .
- Dans le chapitre V, nous détaillerons l'ensemble des résultats obtenus pour le calcul des paramètres Mössbauer dans le cas des simples complexes inorganiques et dans le cas des composés de la catalase.
- Dans le chapitre VI, nous présenterons l'essentiel de ce travail de thèse avec le détail des résultats obtenus lors de l'étude des paramètres RPE des agrégats fer-soufre réduits. La première partie de ce chapitre sera consacrée aux résultats concernant les corrélations magnéto-structurales établies pour les clusters $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ de type Rieske. La seconde partie du chapitre concernera l'étude des variations de valeurs moyennes $\{g_{av}\}$ et de constantes d'échange effectives $\{J_{eff}\}$ via l'estimation du degré de localisation/délocalisation électronique des agrégats considérés.

Chapitre I

Chimie Théorique : Méthodes et Concepts

CHAPITRE I

Chimie Théorique : Concepts et Méthodes

Au début du XX^{ème} siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [1], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique décrite dans la partie suivante. Au cours de ces deux premiers chapitres, nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : l'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et la théorie de la fonctionnelle de la densité d'autre part.

Partie A : Les Méthodes *ab initio*

A. 1. Généralités

A.1.1. Hamiltonien Moléculaire

L'état d'un système à M noyaux et N électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde Φ satisfaisant à l'équation de Schrödinger [2] :

$$H\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (1.A.1)$$

Dans un grand nombre de cas, l'hamiltonien H n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions : l'une dépend des coordonnées \vec{R} des noyaux et \vec{r} des électrons et l'autre dépend uniquement du temps :

$$\Phi = \psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Theta(t) \quad (1.A.2)$$

On est, dans ce cas, amené à résoudre une équation stationnaire :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.A.3)$$

L'évolution temporelle de la fonction d'onde du système introduit uniquement une phase :

$$\Theta(t) = e^{-(iEt/\hbar)} \quad (1.A.4)$$

Le terme défini en 1.A.4 ne joue aucun rôle dans le calcul des quantités physiques et n'est en général pas considéré.

Le passage d'une approche classique à une approche quantique amène à définir un hamiltonien (ici non relativiste). Dans le cas d'un agrégat isolé, on écrit celui-ci, en unités atomiques ($\hbar = e^2 = m_e = 1$), comme suit :

$$H = -\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{A=1}^M \sum_{B \langle A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j \langle i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.A.5)$$

où A,B,..., désignent les noyaux et i,j,..., désignent les électrons.

Les deux premiers termes de l'équation sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux T_{noy} et des électrons T_{el} ; les autres termes sont des termes d'interaction de Coulomb pour chaque paire de particules chargées : terme de répulsion noyau-noyau $V_{\text{noy-noy}}$, terme d'attraction électron-noyau $V_{\text{el-noy}}$ et terme de répulsion électron-électron $V_{\text{el-el}}$.

Une solution exacte de l'équation 1.A.3 est impossible dans le cas de systèmes polyélectroniques. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

A.1.2. L'Approximation Born-Oppenheimer

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [3]. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. La fonction d'onde électronique $\psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R})$ dépend explicitement alors des coordonnées \vec{r} et paramétriquement des \vec{R} . L'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes : tout d'abord, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons.

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde ψ_{el} ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient. Elle atteint ses limites lorsque l'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisements de surfaces d'énergie potentielle. Néanmoins, une grande partie des études des agrégats se font dans le cadre de cette approximation et ce cadre constituera le point de départ du travail présenté au sein de ce manuscrit.

A. 2. L'Approximation Hartree-Fock

Cette approximation est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio* (basées sur la fonction d'onde). Il n'existe de solutions exactes à l'équation 1.A.3 que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes polyélectroniques et notamment à la présence de termes de répulsion coulombienne – termes de la forme $(1/r_{ij})$ – qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule se déplaçant au sein d'un potentiel moyen causé par la présence de ses autres partenaires. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen. Cette approximation est nommée principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock (HF) tire avantage de cette simplification en l'appliquant aux électrons d'une molécule.

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde ψ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, une bonne approximation de celle-ci est obtenue sous la forme d'un déterminant de Slater [4].

Ce déterminant est constitué de fonctions monoélectroniques nommées spin-orbitales et s'applique aux systèmes à couches dites "fermées" – correspondant au cas où tous les électrons sont appariés. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace ϕ_i (orbitale) dépendant des coordonnées spatiales de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées : $\alpha(S) = 1/2$ et $\beta(S) = (-1/2)$. La densité de spin étant nulle pour un système à couches fermées, le système est ainsi symétrique par rapport à ces deux valeurs ce qui rend possible la description d'une paire d'électrons en fonction d'un même orbitale ϕ_i .

De cette manière, le déterminant polyélectronique associé au système à N électrons est constitué de N/2 orbitales $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N/2}\}$ sachant que deux spin-orbitales du déterminant comportant la même fonction spatiale possèdent des fonctions de spins différentes. Ceci permet donc de vérifier le principe de Pauli [5] qui postule que deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace.

La fonction d'onde polyélectronique s'écrit donc :

$$\psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \phi_1 \alpha(1) & \phi_1 \beta(1) & \dots & \phi_{N/2} \alpha(1) & \phi_{N/2} \beta(1) \\ & & \dots & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ & & \dots & & \\ \phi_1 \alpha(n) & \phi_1 \beta(n) & \dots & \phi_{N/2} \alpha(n) & \phi_{N/2} \beta(n) \end{vmatrix} \quad (1.A.6)$$

Le formalisme basé sur une telle fonction d'onde ψ est appelé Hartree-Fock Restreint [6,7]. Le modèle HF fournit un point de départ, soit pour faire des approximations supplémentaires comme dans le cas des méthodes semi-empiriques, soit pour ajouter des déterminants supplémentaires générant des solutions qui convergent vers une solution aussi proche que possible de la solution exacte de l'équation de Schrödinger électronique.

La théorie Hartree-Fock utilise le principe variationnel [8] permettant d'affirmer que, pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée et antisymétrique ψ sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte ψ_0 d'où $\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0$, E_0 représentant la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte.

Pour un système non dégénéré, l'égalité n'est atteinte que lorsque ψ est identique à ψ_0 . L'énergie de la fonction d'onde exacte peut ainsi servir de borne limite inférieure à l'énergie calculée pour n'importe quelle autre fonction d'onde antisymétrique normalisée. Ainsi, le déterminant de Slater optimal est obtenu en cherchant le minimum énergétique et en minimisant le terme $\langle \psi | H | \psi \rangle$.

A partir de la fonction d'onde définie en 1.A.6, on aboutit pour les orbitales à des équations monoélectroniques de la forme :

$$\begin{cases} f(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \\ f(1) = h(1) + v_{eff} = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \end{cases} \quad (1.A.7)$$

L'index 1 renvoie à la position d'un électron et insiste sur le caractère monoélectronique des différents opérateurs.

Le terme v_{eff} représente le potentiel moyen dans lequel se déplacent les électrons. Il est constitué d'une somme d'opérateurs de Coulomb J_a et d'échange K_a définis comme suit :

$$\begin{cases} J_a(1) = \int dr_2 \phi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2) \\ K_a(1)\phi_i(1) = \left[\int dr_2 \phi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \right] \phi_a(1) \end{cases} \quad (1.A.8)$$

L'opérateur de Coulomb $J_a(i)$ représente le potentiel lié à la distribution de charge moyenne des électrons. L'opérateur d'échange $K_a(i)$ n'a pas d'interprétation physique au sens classique du terme mais il est présent car les particules élémentaires, telles que les électrons, ne sont pas discernables. De plus, une partie importante de l'opérateur d'échange sera une correction à l'erreur d'auto-interaction présente dans le terme de Coulomb.

Il sera donc possible d'écrire l'expression de l'énergie électronique en fonction de h , J et K :

$$E^{RHF} = \langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.A.9)$$

Les équations de Hartree-Fock 1.A.9 sont trop complexes pour permettre une résolution directe par des techniques d'analyse numérique. Il est donc nécessaire d'effectuer une transformation supplémentaire qui sera plus adaptée. Pour ce faire, une nouvelle approximation consiste à exprimer les orbitales moléculaires (OM) comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions monoélectroniques (χ_μ) : c'est l'approximation LCAO de l'anglais *Linear Combination of Atomic Orbitals*.

Ces fonctions de base sont en général centrées sur les noyaux des différents atomes de la molécule. Ainsi, les orbitales peuvent s'écrire sous la forme :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \chi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (1.A.10)$$

Le calcul des OM se ramène donc à la détermination des coefficients $C_{\mu i}$. Le déterminant de Slater, solution de l'équation à N électrons, est construit à partir des N/2 orbitales de plus basses énergies.

A partir de l'équation précédente, il est possible de réécrire l'égalité 1.A.7 sous la forme :

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int dr_1 \chi_\mu^*(1) f(1) \chi_\nu(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int dr_1 \chi_\mu^*(1) \chi_\nu(1) \quad (1.A.11)$$

On aboutit ainsi aux équations de Roothaan et Hall [9,10] qui s'écrivent comme suit :

$$\sum_{\nu=1}^K (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, K \quad (1.A.12)$$

Avec comme définition de $F_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$:

$$\begin{cases} F_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^*(1) f(1) \chi_\nu(1) dr_1 \\ S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^*(1) \chi_\nu(1) dr_1 \end{cases} \quad (1.A.13)$$

La forme matricielle de l'expression 1.A.13 devient donc :

$$FC = SC\varepsilon \quad (1.A.14)$$

où chaque élément est une matrice :

- ε est une matrice diagonale des énergies orbitales : chacun de ces éléments ε_i représente l'énergie orbitale d'un électron de l'OM ϕ_i .
- F est la matrice de Fock représentant l'effet moyen du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale.
- S est la matrice recouvrement représentant le recouvrement entre chaque orbitale.
- C est la matrice constituée des coefficients des orbitales moléculaires sur les fonctions de base.

Etant donné que la matrice de Fock F dépend des coefficients de la matrice C , l'équation 1.A.14 n'est pas linéaire et doit être résolue de manière itérative à l'aide de la procédure nommée champ auto-cohérent ou Méthode SCF de l'anglais *Self-Consistent Field*. Lorsque cette procédure converge, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales d'où le nom de la technique. Les solutions produisent un ensemble d'orbitales qui sont, soit occupées, soient vides et le nombre total d'orbitales est égal au nombre de fonctions de base utilisées.

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais *Restricted Hartree-Fock* et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais *Unrestricted Hartree-Fock* [11-12]. Le premier formalisme est celui qui a été abordé tout au long de ce paragraphe et qui concerne les systèmes à couches dites "fermées". Ce formalisme contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites « ouvertes » et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin α et β . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

Il faut également remarquer que, dans le cadre de la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des noyaux et des autres électrons. Il n'y a donc pas d'interaction instantanée électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter de remédier à ce problème de manque de corrélation. Nous y reviendrons ultérieurement.

A. 3. Fonctions de base

Les méthodes *ab initio* permettent d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger sans paramètre de lissage ou de données expérimentales. Cependant, une des approximations inhérentes à ces méthodes consiste en l'introduction d'un ensemble de fonctions de base.

Les orbitales moléculaires Hartree-Fock sont définies d'après l'équation 1.A.8 comme des combinaisons linéaires de fonctions monoélectroniques prédéfinies. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs.

Il y a quatre types de fonctions de base – également nommées orbitales atomiques – communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

- Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais *Slater Type Orbitals* [13]
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais *Gaussian Type Orbitals* [14]
- Les fonctions de base numérique
- Les ondes planes

Les orbitales de type Slater, en coordonnées sphériques, sont de la forme :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = N Y_{l,m}(\theta,\varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (1.A.15)$$

où N est un facteur de normalisation, ζ est l'exposant orbitalaire, n, l, m sont les nombres quantiques et $Y_{l,m}$ est une fonction harmonique sphérique usuelle.

Il est à noter qu'une STO ne possède pas de nœuds radiaux comme on pourrait s'y attendre pour la description d'une orbitale atomique. Ces nœuds seront donc introduits par le biais de combinaisons linéaires de STO. Ces fonctions présentent une décroissance correcte, de type exponentielle avec r et ont un bon comportement près du noyau : elles présentent des effets de pointe traduisant une annulation de leur dérivée à l'origine.

Les orbitales de type Gaussienne peuvent être formulées comme suit :

$$\chi_{\mu}(r - R_A) = P(r - R_A) \sum_p d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, |r - R_A|) \quad (1.A.16)$$

où g_p et $P(r)$ sont définies par :

$$\begin{aligned} g_p(\alpha, r) &= e^{-\alpha r^2} \\ P(r) &= cx^n y^m z^l \end{aligned} \quad (1.A.17)$$

Chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position R_A . Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitales atomiques - OA - correspondant aux solutions des équations HF pour les atomes isolés. La partie angulaire $P(r)$ de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable. En fonction du degré de ce polynôme - 0,1,2, etc., il sera possible de définir des gaussiennes de type s, p, d, etc. La partie radiale de la fonction est définie, pour sa part, comme une combinaison linéaire de gaussiennes primitives, g_p . Les différents paramètres nécessaires à l'expression des GTO - les coefficients et exposants du polynôme, les coefficients $d_{p\mu}$ et les exposants $\alpha_{p\mu}$ de la contraction - sont fixés et définissent la base de travail.

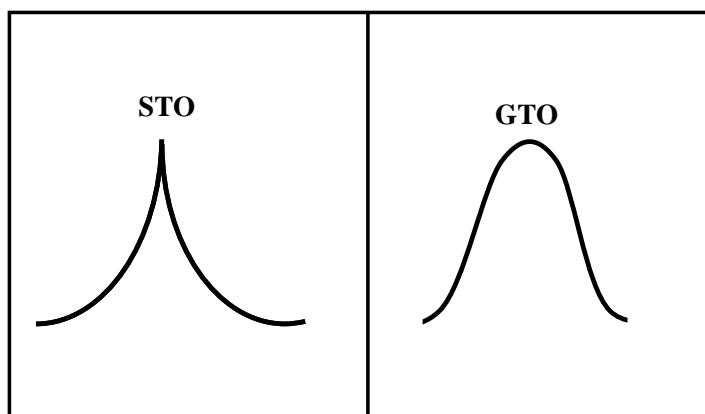


Figure 1.A.1 : Comparaison entre une STO et une GTO

Les bases qualifiées de minimales comportent un nombre de fonctions suffisant pour décrire tous les électrons d'un atome. De manière générale, les primitives à petit exposant - qui sont diffuses - ne sont pas contractées tandis que les autres sont réparties dans des contractions, initialement groupées pour reproduire les STO [15].

On peut ainsi définir les bases suivantes :

- La base single- ξ ou SZ dans le cas d'une seule contraction
- La base double- ξ ou DZ dans le cas de 2 contractions
- La base triple- ξ ou TZ dans le cas de 3 contractions
- etc.

Par exemple, une base DZ est construite en doublant le nombre de fonctions de base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision.

On peut également privilégier les orbitales de valence avec des bases Split-Valence – SV - qui sont construites en augmentant uniquement le nombre de fonctions de la couche de valence et en ne conservant qu'une seule fonction de chaque type de symétrie pour les niveaux de cœur. Au final, l'ajout de fonctions de polarisation permettra d'accroître la qualité des résultats ; ces fonctions décrivant la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

A partir de là, les bases dites de Pople [16,17] sont de type Split Valence et définies par :

- n-ijG pour les bases DZ (pour la valence),

- n-ijkG pour les bases TZ (pour la valence),

où n est le nombre de primitives pour les orbitales internes et i, j, k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. L'adjonction de fonction de polarisation amènera à une notation du type n-ijG^{**}.

A. 4. Formulation de la Corrélation Electronique

Une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de Slater ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Cela signifie donc que la quantité E_{HF} est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. En effet, la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. La corrélation entre deux électrons de spins parallèles – dite de Fermi – est en partie décrite dans les méthodes Hartree-Fock. Outre cette corrélation de Fermi, il existe, par ailleurs, la corrélation de Coulomb due à la répulsion électrostatique entre les électrons.

La différence entre les résultats obtenus en HF et ceux issus de la solution exacte de l'équation de Schrödinger est appelée énergie de corrélation, définie par :

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} < 0$$

E_{corr} est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif HF, V_{eff} . Dans un schéma de ce type, on peut considérer que les électrons sont souvent proches les uns des autres car l'interaction électrostatique n'est traitée que par des termes moyennés. Le terme de répulsion interélectronique est donc trop grand et l'énergie E_{HF} est plus grande que l'énergie exacte E_0 .

Cet écart pouvant être d'une grande importance, il est nécessaire de pouvoir le prendre en compte pour le calculs des propriétés d'un système moléculaire – contenant, en particulier, des ions métalliques - et de pouvoir l'intégrer au sein d'un calcul de structure électronique. Avant de présenter les différentes approches permettant de tenir compte de ces effets de corrélation électronique, il est utile d'introduire les concepts de corrélation dynamique et de corrélation statique.

Le terme de corrélation dynamique est employé pour évoquer la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs.

Le terme de corrélation statique est quant à lui relié à l'existence de déterminants de Slater dégénérés – ou presque – en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut être décrit par un seul déterminant de Slater, cas rencontré par exemple lors de la séparation dans l'espace d'une paire d'électrons – notamment lors de processus dissociatifs entre deux atomes. Un exemple typique en est la dissociation de la molécule de H_2 .

A. 5. Les Méthodes Post-Hartree-Fock

Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF. Elles se partagent en deux catégories : les méthodes perturbatives et les méthodes multi-configurationnelles. Selon la méthode, une partie plus ou moins grande de la corrélation pourra être atteinte. Ces méthodes font appel à une fonction d'onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

La méthode Post-HF la plus économique est la théorie perturbative de Møller-Plesset au second ordre (MP2). Cette méthode peut-être également utilisée à des ordres supérieurs (MP3, MP4, etc.) qui requièrent davantage de ressources informatiques. Il n'est, par ailleurs, pas possible d'affirmer que les résultats soient améliorés avec l'augmentation de l'ordre de la perturbation. Parmi les méthodes multi-configurationnelles, nous pouvons citer la méthode d'Interaction de Configurations ou CI de l'anglais *Configuration Interaction* en anglais et MCSCF de l'anglais *Multi-Configuration Self-Consistent Field*.

A.5.1. La Méthode Perturbative Møller-Plesset

La théorie des perturbations Møller-Plesset [18] s'exprime dans le cadre du développement de type Raleigh-Schrödinger, souvent appelée *Many-Body Perturbation Theory*. Cette théorie s'applique lorsque l'hamiltonien H du système peut se décomposer en deux termes : un hamiltonien d'ordre zéro H_0 dont les fonctions propres ψ_i^0 sont connues et dont les valeurs propres E_i^0 ne sont pas trop éloignées des valeurs propres recherchées de H et d'un terme perturbatif $\lambda.V$ supposé petit devant H_0 .

En mécanique quantique, les méthodes perturbatives peuvent être utilisées dans le but d'ajouter des corrections à des solutions utilisant l'approximation des particules indépendantes.

$$\left\{ \begin{array}{l} H = H_0 + \lambda.V \\ H_0 |\psi_i^0\rangle = E_i^0 |\psi_i^0\rangle \quad i = 1, 2, \dots, \infty \end{array} \right. \quad (1.A.18)$$

Nous avons ainsi :

Les énergies E_i^0 sont les solutions, choisies orthogonales ou non, de l'hamiltonien non perturbé pour une base complète. λ est un paramètre déterminant la taille de la perturbation.

L'énergie totale corrigée à l'ordre deux est donnée par :

$$E_0 = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_i^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{ij,rs}^{N/2} \frac{2(ir|js)(ri|sj) - (ir|js)(rj|si)}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (1.A.19)$$

Les trois termes constitutifs de l'équation 1.A.19 sont respectivement les corrections d'ordre 0, d'ordre un et d'ordre deux. Les indices i et j concernent les orbitales occupées et les indices r et s correspondent aux orbitales virtuelles dans ψ_{HF} . Suivant la définition de la correction au second ordre, l'énergie totale ainsi calculée sera toujours inférieure à l'énergie HF.

Il faut également noter que ces méthodes ne prennent en compte que la corrélation dynamique et qu'il faut faire appel à des méthodes multi-configurationnelles afin d'inclure la corrélation statique.

A.5.2. Les Méthodes Multi-Configurationnelles

La méthode Hartree-Fock détermine, pour une base donnée, une fonction d'onde mono-déterminantale. Pour améliorer le résultat HF, il est possible d'utiliser une fonction d'onde contenant plusieurs déterminants. Les méthodes multi-configurationnelles utilisent donc la fonction d'onde HF comme point de départ.

La forme générale de la fonction d'onde multi-configurationnelle est :

$$\psi = a_0 \psi_{HF} + \sum_{i \neq 0} a_i \psi_i \quad (1.A.20)$$

où a_0 est en général proche de 1.

Ces méthodes diffèrent dans leur manière de calculer les coefficients a_i qui pondèrent les kets ψ_i , a_0 étant déterminé par les conditions de normalisation.

A.5.2.i L'Interaction de Configurations

La méthode la plus complète pour décrire la corrélation électronique est l'interaction de configuration [19,20]. Elle est basée sur le principe variationnel. Dans cette approche, la fonction d'onde est décrite comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants et les coefficients de cette combinaison sont obtenus en minimisant l'énergie.

$$\begin{aligned} \psi_{CI} &= a_0 \psi_{HF} + \sum_{ia} a_i^a \psi_i^a + \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \\ \psi_{CI} &= a_0 \psi_{HF} + \sum_S a_S \psi_S + \sum_D a_D \psi_D \end{aligned} \quad (1.A.21)$$

où ψ_{HF} est la configuration Hartree-Fock, ψ_S et ψ_D sont, respectivement, les excitations simples et doubles.

Les électrons des orbitales occupées i et j sont excités dans les orbitales vacantes a et b . Les OM utilisées pour construire les déterminants de Slater excités sont issus d'un calcul HF et sont conservés par la suite.

Il est possible de ne considérer que les excitations Doubles – calculs CID de l'anglais *Configuration Interaction Doubles* - ou les excitations Simples et Doubles – calculs CISD de l'anglais *Configuration Interaction Simples and Doubles*. On parle alors de méthodes CI tronquées car on ne tient compte que des excitations inférieures à un certain seuil.

Cependant, si cette méthode multi-configurationnelle est complète et performante pour la description des systèmes électroniques, elle nécessite des ressources informatiques conséquentes. Elle est donc peu employée et limitée à de petites molécules en raison du nombre important de déterminants qu'elle génère quelle que soit la taille de la base utilisée.

Pour pallier à ce problème majeur, des méthodes multi-configurationnelles approchées du type MCSCF ont été développées ces dernières années de façon à restreindre le nombre de déterminants mis en jeu.

A.5.2.ii La Méthode de l'Espace Actif Complet : CASSCF

Les méthodes MCSCF sont assimilables à des interactions de configuration dans lesquelles, les coefficients pondérant les déterminants tout comme les OM sont optimisés par le principe variationnel. Pour pouvoir appliquer ce type de méthode, il faut effectuer une sélection rigoureuse des déterminants à prendre en compte - afin d'en restreindre efficacement le nombre - et avoir, par-là même, une bonne connaissance de la structure électronique du système ainsi étudié.

La méthode MCSCF la plus utilisée est la méthode CASSCF de l'anglais *Complete Active Space Self-Consistent Field*. Celle-ci consiste à diagonaliser l'hamiltonien dans un espace de déterminants couramment appelé CAS. Cet espace contient toutes les configurations, qui respectent la symétrie et le spin de l'état recherché, issues de la partition suivante des OM :

- Les orbitales inactives : ces orbitales sont toujours doublement occupées
- Les orbitales actives : leur occupation varie d'une configuration à l'autre (0,1 ou 2 électrons par orbitale)
- Les orbitales virtuelles : ces orbitales ne contiennent jamais d'électrons.

La fonction d'onde CAS est donc construite comme combinaison linéaire de toutes les configurations électroniques obtenues par permutation des électrons actifs entre les orbitales actives choisies. Il s'agit d'une méthode développée à partir du modèle RHF qui permet d'obtenir une bonne approximation de la fonction d'onde d'ordre zéro dans le cas de systèmes possédant des niveaux énergétiques quasi-dégénérés. Il est à noter que cette approche n'introduit que les effets de corrélation électronique statique et ne permet pas de décrire les effets de corrélation dynamique.

A.5.2.iii La Méthode mixte CASPT2

Pour améliorer la description de systèmes à forte corrélation électronique, il est nécessaire de tenir compte de la corrélation dynamique : on utilise, pour ce faire, la théorie perturbative.

La méthode mixte CASPT2 [21,22] permet de récupérer la corrélation dynamique liée aux mono et di-excitations sur le CAS par le biais de corrections au second ordre sur la fonction d'onde d'ordre zéro issue d'un calcul CASSCF. Elle s'appuie donc sur une approche variationnelle pour les configurations jugées les plus importantes et sur une approche perturbative pour celles de moindre importance. L'espace actif du CAS doit donc contenir les déterminants prédominants pour la physique du problème étudié de manière à ce que la perturbation ne serve qu'à estimer la corrélation électronique manquante.

Références bibliographiques

1. L. de Broglie, *Ann. Physik* **3**, 22 (1925).
2. E. Schrödinger, *Ann. Physik* **84**, 361 (1926).
3. M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84** (1927).
4. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
5. W. Pauli, *Z. Physik.* **31**, 765 (1925).
6. D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
7. V. Z. Fock, *Z. Physik.* **61**, 126 (1930).
8. A. Szabo et N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry". McGraw-Hill, New York, 1982.
9. C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys* **23**, 69 (1951).
10. G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A205**, 541 (1951).
11. G. Berthier, *J. Chem. Phys.* **51**, 363 (1954).
12. J. A. Pople et R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
13. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **57**, 57 (1930).
14. S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A200**, 542 (1950).
15. E. Clementi, *IBM J. Res et Dev.* **9**, 2 (1965).
16. J. A. Pople, R. Ditchfield, et W. J. Hehre, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
17. J. A. Pople, R. Ditchfield, et W. J. Hehre, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
18. C. Møller et M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
19. S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A201**, 125 (1950).
20. J. A. Pople, J. S. Binkley, et R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **10**, 1 (1976).
21. K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, et B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
22. K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, et K. Wolinski, *J. Chem. Phys.* **94**, 5483 (1990).

Partie B

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés.

C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais *Density Functionnal Theory* a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF.

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut-être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.
- L'aspect monodéterminant permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

B. 1. Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique (ρ).

B.1.1. La Densité Electronique

Lors du précédent chapitre, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [1], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(r \mapsto \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (1.B.1)$$

$\rho(r)$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par r.

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basés sur cette quantité ont été proposés. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

B.1.2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_{el} (équation 1.B.17), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $v_{ext}(r)$ fixe complètement l'hamiltonien H_{el} . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $v_{ext}(r)$, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.

Qu'en est-il maintenant si nous considérons le point de vue électronique ? Il existe deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [2] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $v_{ext}(r)$ est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(r)$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions (R_α) et des charges nucléaires (Z_α), par ajout de la densité électronique (ρ), nous pouvons construire l'hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde (ψ_{fond}) et à l'énergie (E_{fond}) fondamentales propres de ce système :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \text{ (et autres propriétés)} \quad (1.B.2)$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, $E = E[\rho]$, que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du système (N, v_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{cases} E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr \\ E[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{el-noy}[\rho(r)] \\ F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] \end{cases} \quad (1.B.3)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{el}[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{el-el}[\rho]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues. Par contre, nous pouvons extraire de V_{el-el} la partie classique, énergie de Hartree $V_{el-el}^{cla}[\rho]$.

$$V_{el-el}^{cla} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (1.B.4)$$

B.1.3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème [2] que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(r) dr = N$ et associée à un potentiel extérieur v_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{fond}]$.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\psi]$ [3,4]. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai.

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad (1.B.5)$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe v_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

B.1.4. Equations de Kohn-Sham : Approche orbitalaire

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système, nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, F_{HK} , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes (T_{el} et V_{el-el}) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham [5] ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(r)$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N électrons (ψ) à N fonctions d'ondes à un électron (ϕ_i) ;
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de $|\phi_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par r ;

- L'énergie cinétique (T_{el}) et l'énergie potentielle (V_{el-el}) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique.

L'énergie cinétique classique (T_{el}^{ind}) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique (V_{el-el}^{cla}) n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste - énergies cinétique et potentielle non-classiques - a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation, E_{xc} [6-8].

Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte :

$$E_{xc} = (T_{el} - T_{el}^{ind}) + (V_{el-el} - V_{el-el}^{cla}) = T_{el}^{dep} + V_{el-el}^{ncla} \quad (1.B.6)$$

- Ce terme d'échange-corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_{el}[\rho]$ et $V_{el-el}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_{el}^{ind}[\rho]$ et $V_{el-el}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange-corrélation.

Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{xc} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système.

- L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel (v_{ext}), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes (T_{el}^{ind}) avec un terme dépendant du potentiel effectif ;
- Ce potentiel effectif (v_{eff}) contient le potentiel externe (v_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-corrélation (v_{xc}) défini comme :

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (1.B.7)$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn-Sham :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(r) \rightarrow v_{eff}[\rho(r)] = v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[\rho(r)] \quad (1.B.8)$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les ϕ_i :

$$v_{eff}(r) \rightarrow \left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (1.B.9)$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\phi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (1.B.10)$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto-cohérente.

B. 2. Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

B.2.1. Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn

L'énergie d'échange-corrélation regroupe les termes cinétiques et électrostatiques non-classiques (T_{el}^{dep} et V_{el-el}^{ncla}). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : c'est le principe d'exclusion de Pauli - les électrons de même spin se repoussent. D'autre part, deux électrons de moments de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions interélectroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans E_{xc} .

La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons de spins différents sont séparés.

Le choix de Kohn et Sham est d'autant plus judicieux car l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale [9,10]. Dans le cas présent, il ne figure que l'échange dont l'effet dominant est dans E_{xc} ($E_c \approx 10\% E_x$).

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut-être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron.

Le trou d'échange-corrélation peut donc être subdivisé en trou de Fermi pour l'échange et en trou de Coulomb pour la corrélation. De manière imagée, la forme du trou peut être vue comme sphérique dans le cas d'une approche locale.

B.2.2. Approximation locale

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à E_{xc} qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham et consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation locale de la densité ou LDA de l'anglais *Local Density Approximation* doit donc reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation plutôt que du trou lui-même. Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit :

$$\begin{cases} E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \\ E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \end{cases} \quad (1.B.11)$$

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue. L'approximation de $E_{xc}[\rho]$ est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(r)$. De plus, $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (1.B.12)$$

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" [11] (symbolisé par S du fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\varepsilon_x^S(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (1.B.13)$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho(r))$ ne peut-être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [12] a obtenu le plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [13].

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant sur des portions infinitésimales les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour un système où la densité varie lentement mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique. Cependant, la LDA est étonnamment efficace et son application aux atomes et aux molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

B.2.3. L'approximation du gradient généralisé

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(r))\rho(r)dr + \int C_{xc}(\rho(r))\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)}dr + \dots \quad (1.B.14)$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou *Gradient Expansion Approximation* en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad (1.B.15)$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (1.B.16)$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) = E_x^{LDA} - \int F(s(r))\rho^{4/3}(r)dr \quad (1.B.17)$$

où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(r) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \quad (1.B.18)$$

Nous pouvons ainsi citer les fonctions de Becke (B88) [14], celle de Perdew (PW86) [15] et celle de Handy et Cohen (OPTX) [16].

▪ **B88**

La fonctionnelle d'échange B88 est basée sur une analyse dimensionnelle et sur un comportement asymptotique correct de la densité d'énergie d'échange :

$$F^{B88}(s) = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \times \sinh^{-1}(s)} \quad \text{avec } \beta = 0.0042 \text{ u.a} \quad (1.B.19)$$

β est un paramètre empirique déterminé par une analyse des moindres carrés des énergies d'échange des six atomes de gaz rares (de He à Rn).

La fonctionnelle de Perdew et Wang (PW91) [17] provient d'une modification de cette fonctionnelle pour qu'elle satisfasse à certaines conditions de mise à l'échelle.

▪ **PW86**

Cette fonctionnelle est basée sur une analyse de l'expansion du gradient du trou d'échange-corrélation autour de sa forme LSDA.

$$F^{PW86}(s) = \left[1 + 1.296 \left(\frac{s}{p} \right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{p} \right)^6 \right]^{1/15} \quad \text{avec } p = (24\pi^2)^{1/3} \quad (1.B.20)$$

La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [18] est une modification de cette fonctionnelle. Il est intéressant de remarquer que ni PW86, ni PBE ne contiennent de paramètres empiriques.

▪ **OPTX**

Cette fonctionnelle est une amélioration de la fonctionnelle d'échange de Becke [19] dans laquelle les auteurs ont non seulement optimisé le facteur d'amélioration F (*enhancement factor* en anglais) mais aussi le coefficient d'échange de Dirac dans la partie LDA obtenant ainsi :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) = 1.051 \times E_x^{LDA} - \int F^{OPTX}(s(r)) \rho^{4/3}(r) dr \quad (1.B.21)$$

$$\text{avec : } F^{OPTX}(s) = 1.43169 \left(\frac{\gamma^2}{1 + \gamma^2} \right)^2 \quad \text{avec } \gamma = 0.006 \quad (1.B.22)$$

Les trois coefficients ont été obtenus en reproduisant l'énergie Hartree-Fock de l'état fondamental des 18 premiers atomes (H-Ar).

▪ *Les fonctionnelles de corrélation*

Les corrections relatives au terme de corrélation sont beaucoup plus complexes à formuler que celles concernant le terme d'échange. De plus, même si leur influence sur les propriétés structurales et électroniques des systèmes étudiés est beaucoup moins significative que celle de l'échange, il n'en demeure pas moins que leur prise en compte se révèle absolument indispensable à l'obtention de résultats quantitativement satisfaisants. Ainsi, l'expression analytique de ces corrections, particulièrement compliquée, n'aide en rien à une meilleure compréhension des principes physiques sur lesquelles elles reposent et ne peuvent être comprises à l'aide de raisonnements physiques simples. Il s'agit surtout d'expressions satisfaisant à des propriétés mathématiques connues. Nous pouvons citer, entre autres, les fonctionnelles de Lee, Wang et Parr (LYP) [20], de Perdew (P86, contrepartie de la fonctionnelle d'échange de PW86) [15] et celle de Perdew et Wang (PW91) [17].

Les fonctionnelles d'échange-corrélation GGA représente une amélioration très importante des LDA, la principale raison étant la modification de la partie échange.

▪ *Les fonctionnelles meta-GGA*

Dans le but d'améliorer encore les performances des GGA, les fonctionnelles d'échange-corrélation meta-GGA (mGGA) prennent en compte la densité d'énergie cinétique des orbitales Kohn-Sham :

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \psi_i|^2 \quad (1.B.23)$$

en plus de la dépendance sur le gradient de la densité déjà inclus dans les GGA.

Le terme d'échange E_x^{mGGA} peut s'écrire :

$$E_x^{mGGA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3} \int f(\rho, \nabla \rho, \tau) \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.B.24)$$

La dépendance du terme d'échange au laplacien de la densité améliore beaucoup la précision de ces fonctionnelles. Cependant, la dépendance sur la densité d'énergie cinétique pose des problèmes d'implémentation de ces fonctionnelles dans un schéma auto-cohérent pour le potentiel d'échange-corrélation, rendant la procédure SCF plus consommatrice de temps.

D'autre part, la précision chimique n'a pas été encore atteinte et la principale partie à améliorer est l'échange. La question est donc : pourquoi utiliser une fonctionnelle d'échange approchée alors que nous savons calculer l'échange de manière exacte ?

B.2.4. Les fonctionnelles hybrides

Lorsqu'ils ont proposé leur approche en 1965, Kohn et Sham avaient déjà mentionné l'intérêt que pourrait avoir un traitement exact de l'échange. Ils avaient déjà établi une expression formelle de l'énergie d'échange-corrélation basée sur l'approximation de Hartree-Fock pour l'échange, le terme de corrélation restant inchangé par rapport à la LDA. Ils avaient également noté que le potentiel effectif aurait, grâce à l'utilisation de cette fonctionnelle hybride, un comportement asymptotique correct (en $1/r$) loin de l'atome. Cette idée s'est montrée efficace pour traiter les atomes mais a conduit à des résultats décevants sur les molécules. Les GGA parvenaient, dans l'immense majorité des cas, à une meilleure précision. La raison de cet échec est le caractère artificiel de la séparation des termes d'échange et de corrélation : en combinant un trou d'échange non local (Hartree-Fock) avec un trou de corrélation local (LDA), l'autocohérence de la description du trou local a été perdue.

Becke a donc choisi d'utiliser différemment l'échange exact en incluant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation [21]. Il a proposé à cet effet une expression à trois paramètres qui sera désignée par B3 [22] :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (1.B.25)$$

où les coefficients a_0 , a_x et a_c sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales. E_{xc}^{exact} représente ici l'énergie d'échange exacte obtenue à partir d'un calcul Hartree-Fock. Dans le premier terme correctif, la valeur du coefficient a_0 peut être reliée au caractère "particules indépendantes" du système. Les deux termes suivants permettent d'optimiser des corrections de gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation. A ce titre, l'équation ci-dessus représente la manière la plus simple de prendre en compte l'échange exact et de retrouver la limite du gaz d'électrons uniforme.

Grâce à cette approximation, la précision sur les énergies est encore meilleure que lorsque l'on utilise les corrections de gradient généralisées.

C'est aujourd'hui une variante de cette approche, faisant appel à l'approximation de Lee, Yang et Parr (LYP) plutôt qu'à celle de Perdew et Wang [23], connue sous le nom de B3LYP, qui est la plus populaire.

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_{xc}^{LDA} + (1 - a_0) E_{xc}^{exact} + a_1 \Delta E_x^{B88} + E_c^{LDA} + a_2 (E_c^{LYP} + E_c^{LDA}) \quad (1.B.26)$$

où $a_0 = 0.80$, $a_1 = 0.72$ et $a_2 = 0.81$. Les paramètres a_0 , a_1 et a_2 sont des quantités semi-empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes [24]. Il a également été démontré qu'elle permet, contrairement aux GGA, de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires de métaux de transition et de ligands. Cependant, elle est loin de mettre un point final aux problèmes liés à l'échange et à la corrélation en DFT [25,26].

Un certain nombre de voies sont actuellement explorées afin de retirer le maximum de bénéfices de l'échange exact. D'un côté, Becke a construit de nouvelles fonctionnelles prenant en compte à la fois l'échange et la corrélation. Selon lui, les fonctionnelles basées sur les GGA et incorporant une proportion déterminée d'échange exact sont arrivées à une limite.

D'autres fonctionnelles ont également été développées par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sur des bases purement théoriques. Leurs performances sont tout à fait comparables à celles des fonctionnelles semi-empiriques actuellement utilisées et semblent très prometteuses pour l'étude des propriétés magnétiques. Les développements actuels visent à corriger une bonne fois pour toutes le problème de *self-interaction* [27] et considèrent des termes d'ordre plus élevé dans le développement du gradient de la densité électronique, constituant ainsi une étape nouvelle à la suite des GGA. De leur côté, Hamprecht, Cohen, Tozer et Handy (HTCH) [28] ont mis au point une fonctionnelle n'utilisant pas une fraction de l'échange exact mais qui donne de meilleurs résultats que B3LYP pour de nombreux systèmes, concernant les énergies mais aussi les géométries. Elle est basée sur la reparamétrisation d'une fonctionnelle proposée par Becke et a récemment subi des améliorations afin d'élargir son champ d'application.

B.2.5. Les logiciels

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique avec pour chacun, des spécificités que nous allons détailler dans ce paragraphe.

Pour le travail de thèse présenté dans ce manuscrit, nous avons essentiellement utilisé le programme ADF (*Amsterdam Density Functional* en anglais) développé dans les années 70 par Baerends et collaborateurs [29-33] et constamment amélioré depuis.

Ce logiciel se base sur un processus de calcul itératif analogue à la procédure SCF décrite dans le précédent chapitre et utilise une approche dite "fragmentée" de telle sorte que :

- Le système polyatomique à calculer est construit conceptuellement à partir de fragments qui peuvent être de simples atomes ou des éléments de taille plus importante comme des ligands, des groupes fonctionnels ou des molécules.
- Les orbitales monoélectroniques moléculaires sont calculées comme combinaisons linéaires d'orbitales de fragments.
- Les analyses de l'énergie de liaison se font en termes de propriétés de fragments, l'énergie totale du système étant référencée par rapport à celle de la somme des fragments.

Le programme ADF [34] dispose initialement d'une grande variété de fonctionnelles d'échange-corrélation et permet également d'incorporer les effets relativistes au sein des calculs soit par le biais d'une approche scalaire soit par l'inclusion des termes de spin-orbit. Les fonctionnelles locales (LDA) disponibles avec ce logiciel sont Xalpha et VWN [12].

Les fonctionnelles semi-locales (GGA) disponibles sont :

- Pour la partie échange : B88 [14], PW86 [15], PW91 [17]
- Pour la partie corrélation : P86 [15], PW91, LYP [20].

Certaines de ces fonctionnelles contiennent à la fois les parties d'échange et de corrélation dans leur implémentation : c'est notamment le cas de PW91 ou BLYP.

Depuis 2006, il est à noter la possibilité d'utiliser les fonctionnelles hybrides de type B3LYP ou O3LYP. Cette implémentation trouve tout son intérêt pour ce qui concerne, notamment, le calcul de propriétés magnétiques comme nous le verrons par la suite.

Les bases utilisées par ADF sont des orbitales de type Slater dont la gamme varie de la base minimale à la qualité type TZ2P (base Triple Zeta associée à deux fonctions de polarisation contribuant à déformer le nuage électronique). Ce programme permet ainsi de générer des bases de très haute qualité quand la situation le requiert.

Les fonctionnalités d'ADF permettent l'évaluation des points suivants:

- Minimums d'énergie
- Etats de transition
- Chemins réactionnels
- Fréquences de vibrations de spectres I.R
- Effets de solvant
- Propriétés moléculaires - observables issues des spectroscopiques R.M.N, R.P.E, ...
- etc...

Il existe d'autres logiciels de chimie quantique, utilisés pour les calculs DFT comme présenté dans le tableau ci-dessous :

Logiciel	Provenance	Base	Fonctionnalités
Gaussian [35]	USA	Gaussienne	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Le plus populaire et le plus usité ▪ Idéal pour les systèmes à couches fermées ▪ Plusieurs méthodes disponibles : <ul style="list-style-type: none"> - HF : RHF, UHF, ROHF,... - DFT : LDA, GGA, hybrides - Møller-Plesset, CI, CASSCF
Orca	Allemagne	Gaussienne	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Plusieurs méthodes disponibles : <ul style="list-style-type: none"> - HF : RHF, UHF, ROHF,... - DFT : LDA, GGA, hybrides - Møller-Plesset, CI, CASSCF - Semi-empiriques : AM1, PM3, ZINDO, MNDO,... ▪ Prédiction des propriétés moléculaires, électroniques et magnétiques d'atomes, molécules et clusters : <ul style="list-style-type: none"> - calculs des états excités (TDDFT) - modélisation de paramètres spectroscopiques (RPE, RMN, Mössbauer, IR et Raman, ...)
deMon [36]	Canada	Gaussienne	Calculs précis et rapides des systèmes de grande taille incluant des métaux de transition avec optimisation de géométrie et recherche des états de transition
DGauss [37]	USA	Gaussienne	Prédiction des propriétés moléculaires, électroniques et magnétiques d'atomes, molécules et clusters : <ul style="list-style-type: none"> ▪ calcul des fréquences IR et Raman ▪ simulation de spectres RMN et photoélectroniques, ▪ densités d'états en chimie du solide, ...
Dmol [38]	Suisse	Gaussienne	Code utilisé en recherche dans l'industrie pharmaceutique Prédiction des propriétés thermochimiques et optiques

Tableau 1.B.1 : Les divers logiciels de chimie quantique

B. 3. Les applications de la DFT en chimie bio-inorganique

L'actuelle popularité de l'approche DFT est relativement récente; W. Kohn ayant obtenu le Prix Nobel pour ses travaux sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité en 1998. Les premiers codes commerciaux (DeMon [36], DGauss [37] et DMol [38]) sont apparus seulement au début des années 90 alors même que le concept de la DFT était tout au plus considéré comme une simple référence dans les manuels de chimie quantique de l'époque. Au milieu des années 90, la DFT a connu sa véritable ascension et plusieurs applications dans le domaine de la chimie bio-inorganique ont vu le jour. Dans les années 2000, les calculs DFT sur des systèmes possédant des métaux de transition ont régné en maître notamment dans les journaux à publications scientifiques tels que les très connus *Journal of the American Chemical Society*, *Angewandte Chemie* et bien d'autres encore. Très peu de temps après, un certain nombre de groupes de chercheurs expérimentaux se sont intéressés de près aux possibilités que pouvaient représenter les calculs théoriques de type DFT et se sont investis dans des collaborations en ce sens. De nos jours, l'approche DFT s'est notablement démocratisée et elle est maintenant perçue comme un outil performant accessible à tous.

Cependant, aux yeux de certains puristes, la DFT, étant une méthode dite "mono-déterminantale", elle ne peut a priori pas décrire correctement les systèmes multi-configurationnels tels que les centres métallique avec couplage de spin, les complexes formés de ligands dits "non-innocents" - pouvant jouer un rôle dans les processus rédox se produisant au sein de ces composés - ou encore les états de transition. En pratique, les calculs de type "spin non-restreint" - incluant, si nécessaire, l'approche *Broken Symmetry* de Noodleman qui sera décrite ultérieurement - permet de réaliser d'excellentes études sur de tels systèmes.

Actuellement, les méthodes *ab initio* Hartree-Fock et Post-Hartree-Fock et DFT co-existent et sont même complémentaires l'une de l'autre comme dans le domaine de la chimie organique. A contrario, il est à noter que l'approche *ab initio* est relativement absente en chimie bio-inorganique - la raison étant notamment la limitation que représente la taille des systèmes possédant un (des) centre(s) métallique à couche ouverte, communément étudiés dans ce domaine. Cette situation tend, tout de même, à changer comme nous allons le voir un peu plus loin dans ce paragraphe [39].

De façon générale, il est maintenant usuel d'intégrer des calculs de chimie quantique au sein de publications dans les domaines de recherche appliquée. Ces calculs peuvent servir soit à valider les conclusions établies à l'issue de l'analyse des données expérimentales soit à exclure les possibilités qui ont été proposées au préalable. Ainsi, dans le domaine de la chimie bio-inorganique, il devient crucial de pouvoir établir des corrélations entre les données issues de l'expérience et celles issues de calculs théoriques, et ce, en dépit de la complexité des structures électroniques provenant des systèmes ainsi étudiés ou des limites de précision intrinsèques à toute approche théorique. Il faut donc tenter de faire correspondre les calculs avec les contraintes bien connues de l'expérience et, compte tenu du large panel de données spectroscopiques accumulées dans le domaine précité, cela va se révéler très enrichissant pour le chimiste théoricien qui va pouvoir juger de la validité de sa méthode de calcul.

Cette vision des choses peut s'appliquer aux points suivants [40]:

- **Géométries**

Les méthodes DFT permettent d'effectuer une bonne estimation de la structure des systèmes bio-inorganiques. Les bases de type DZ plus polarisation pour le ligand et de type TZ plus un jeu de fonctions p (voir même un jeu de fonctions f) pour le(s) site(s) métallique(s) de tels composés sont recommandées pour obtenir des résultats de bonne précision et une convergence rapide des calculs DFT ainsi entrepris. Les programmes ADF [29-33] ou ORCA [41] sont actuellement parmi les plus performants pour optimiser les géométries. La fonctionnelle BP86 est celle qui semble donner les résultats les plus intéressants comparativement à la fonctionnelle B3LYP [22-23].

- **Energies totales**

L'évaluation de cette observable dans les systèmes contenant des métaux de transition est rendue avec une assez bonne précision à l'aide de calculs DFT associés aux fonctionnelles hybrides telles que B3LYP. En dehors de rares exceptions, l'énergie totale calculée diffère entre 3 et 5 kcal/mol de la valeur attendue par l'expérience. Cette corrélation entre calculs et expérience pourrait être encore améliorée en diminuant la contribution d'échange exact qui est présent au sein de la fonctionnelle B3LYP [42].

Il est à noter que les calculs DFT sont toujours équivalents à des calculs réalisés dans le vide. Ainsi, si l'on souhaite modéliser l'interaction du système étudié avec son environnement, relatif à la protéine ou au solvant par exemple [43], les calculs couplant mécanique quantique et mécanique moléculaire (QM/MM) ou encore le modèle COSMO [44] implémenté au sein du programme ADF sont parmi les plus adaptés pour ce type de démarche, comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit.

- **Etats de spin**

Le traitement de ce point semble le plus délicat. En effet, les erreurs issues de calculs DFT sont assez substantielles et peuvent excéder les 10 kcal/mol. De manière générale, les calculs effectués avec des fonctionnelles GGA ont tendance à favoriser les états de bas spin. A contrario, les méthodes *ab initio* favorisent les états de haut spin en raison du déséquilibre relatif à la prise en compte des trous d'échange et de corrélation. Ainsi, le meilleur choix pour ce type de calculs semble être celui des fonctionnelles hybrides sachant, de plus, que le gap existant entre les états de haut spin et de bas spin est lui-même fonction de la fraction d'échange introduite au sein de la fonctionnelle utilisée [43].

- **Couplage d'échange**

La prise en compte du couplage d'échange est un enjeu majeur pour les systèmes contenant des sites métalliques interagissant magnétiquement. La méthode DFT associée d'une part au concept de *Broken Symmetry* développé par Noodleman et collaborateurs et d'autre part aux fonctionnelles hybrides est l'approche qui donne actuellement les meilleurs résultats. La problématique du calcul de la constante d'échange étant un des points-clé de ce travail de thèse, nous ne disserrerons pas davantage sur cette question pour le moment.

▪ *Propriétés électroniques*

Les propriétés spectroscopiques de l'état fondamental étant intrinsèquement liées à la seule densité électronique, l'approche DFT apparaît comme la méthode la plus naturelle pour ce type de modélisation. Parmi les observables accessibles par des calculs DFT, nous pouvons citer le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire issus tous deux de la spectroscopie Mössbauer, méthode de choix pour la caractérisation de complexes de fer. Actuellement, les prédictions relatives à l'éclatement quadrupolaire ne diffèrent que de quelques dixièmes de mm/s (≈ 0.3 mm/s) des données expérimentales tandis que celles concernant le déplacement isomérique sont précises à 0.1 mm/s. Ceci explique que de nombreux groupes soient impliqués dans le calcul des paramètres Mössbauer de systèmes bio-inorganiques parmi lesquels Noodleman et collaborateurs ou encore Neese et collaborateurs.

▪ *Propriétés Magnétiques*

La modélisation des paramètres relatifs à ce type de propriétés requiert plus de finesse que précédemment. Parmi ceux-ci, le tenseur \tilde{g} et le couplage hyperfin sont les deux principales observables issues de la spectroscopie RPE, méthode de choix pour la caractérisation d'espèces couplées magnétiquement. Ces deux paramètres sont, en première approximation, liés à l'interaction des spins électroniques et/ou nucléaires avec un champ magnétique. Les prédictions effectuées grâce à des calculs DFT se sont révélées très concluantes dans le cas des radicaux organiques [45-46] et il est possible, pour de nombreux cas, d'avoir un bon accord entre la théorie et l'expérience sur une fenêtre spectrale relativement large. Cependant, il faut noter la relative difficulté à modéliser ces paramètres dans leur intégralité. Cela se révèle quelque peu difficile, notamment dans le cas des complexes dont le site métallique est à couche ouverte. Ainsi, des calculs DFT associés à des fonctionnelles hybrides ont tendance à surestimer le facteur g même si ces fonctionnelles donnent de meilleurs résultats que les GGA ou les LDA usuelles. De la même manière, le couplage hyperfin issu du centre métallique est une propriété particulièrement difficile à calculer avec une bonne précision, la plupart des fonctionnelles utilisées habituellement surestimant la polarisation de spin du cœur métallique. De plus, il faut différencier plusieurs contributions de nature isotropes et anisotropes et si l'on est actuellement capable prédire correctement les contributions anisotropes, il en est clairement autrement pour celles qui sont de nature isotrope.

Il paraît donc difficile d'affirmer que l'intégralité de la description physique de la structure électronique de complexes métallique à l'aide de calculs DFT soit modélisable. Cette modélisation constituera également un des points-clé de ce travail de thèse.

▪ *Propriétés Optiques*

De manière usuelle, la méthode TD-DFT est la plus adaptée à ce type de modélisation, notamment pour ce qui du calcul des simples excitations au sein de systèmes à couche fermée dont la déviation vis-à-vis des données expérimentales est inférieure au millier de cm^{-1} . La situation est très différente en ce qui concerne le traitement des systèmes à couche ouverte. La principale raison réside dans le fait que la TD-DFT est liée à une approximation adiabatique et ne permet donc pas de prendre en compte la relaxation électronique au sein de tels composés.

Les alternatives à cette méthode sont nommées Delta-SCF et approche de l'état de transition de Slater et correspondent aux techniques que nous avons notamment utilisées au cours de ce travail.

La méthode Delta-SCF correspond à la différence d'énergie de deux calculs SCF relatifs aux états suivants :

- un premier état correspondant à l'état fondamental du système;
- un second état issu de la relaxation de l'état fondamental du système étudié et correspondant à la promotion d'un électron vers un niveau orbitalaire vacant.

Ces deux états pouvant être respectivement décrits par un seul déterminant, la simple soustraction des énergies orbitales de ces deux états permet d'accéder à l'énergie d'excitation monoélectronique ainsi décrite.

Alternativement à l'approche Delta-SCF, on trouve la méthode de l'état de transition de Slater [47]. Celle-ci est basée sur le calcul d'un état du système pour lequel le niveau initial et le niveau final engagés dans une promotion monoélectronique sont peuplés par un demi électron chacun. La différence d'énergie orbitale entre ces deux niveaux partiellement occupés permet d'évaluer l'énergie d'excitation monoélectronique considérée.

Considérons maintenant les trois schémas orbitalaires suivants :

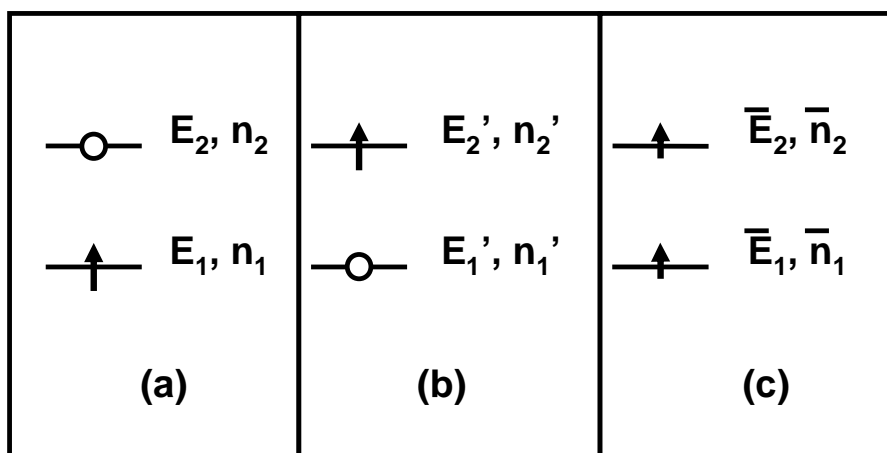


Figure 1.B.1 : Etats orbitaires du problème

L'état (a) est l'état fondamental (initial) d'énergie E avec $n_1=1$ et $n_2=0$; l'état (b) est l'état excité (final) d'énergie E' avec $n_1'=0$ et $n_2'=1$ et l'état (c) est l'état de Slater avec $\bar{n}_1 = \bar{n}_2 = 0,5$.

La méthode de l'état de transition de Slater consiste à développer l'énergie totale du système considéré en une série de Taylor sur les occupations orbitales. L'énergie totale associée à la configuration n_i s'écrit comme suit [47] :

$$E(n_i) = \bar{E} + \sum_i \bar{E}_i (n_i - \bar{n}_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \bar{E}_{ij} (n_i - \bar{n}_i)(n_j - \bar{n}_j) + \dots \quad (1.B.27)$$

Dans l'équation 1.B.27, \bar{E} correspond à l'énergie totale lorsque les occupations sont $n_i = \bar{n}_i$, les termes \bar{E}_i sont les dérivées premières de l'énergie identifiées comme les énergies des orbitales moléculaires du système et les termes \bar{E}_{ij} sont les dérivées secondes de l'énergie. L'énergie totale de la configuration n_i' sera donnée par le même développement en série de Taylor que celui de l'équation 1.B.27.

Dans le cas considéré en figure 1.B.1, les énergies totales de l'état fondamental (initial) et de l'état excité (final) s'écrivent :

$$E = \bar{E} + \frac{1}{2}\bar{E}_1 - \frac{1}{2}\bar{E}_2 - \frac{1}{8}\bar{E}_{12} \quad \text{et} \quad E' = \bar{E} - \frac{1}{2}\bar{E}_1 + \frac{1}{2}\bar{E}_2 - \frac{1}{8}\bar{E}_{12} \quad (1.B.28)$$

La différence d'énergie entre ces deux états est alors donnée par :

$$E' - E = \bar{E}_2 - \bar{E}_1 \quad (1.B.29)$$

Cette équation montre que la méthode de l'état de transition de Slater permet le calcul des énergies d'excitations monoélectroniques au moyen d'un état artificiel correspondant au peuplement de l'état initial et de l'état final par un demi-électron chacun.

Les deux approches que nous venons de décrire étaient notablement utilisées avant l'invention de la TD-DFT mais elles possèdent aussi certains inconvénients. Tout d'abord, il faut noter que ce ne sont pas des méthodes générales dans le sens où il n'est pas toujours possible de converger tous les états électroniques qui nous intéressent. Ce sont, de plus, des techniques laborieuses à mettre en oeuvre car elles requièrent un certain nombre de calculs itératifs de type SCF et l'orthogonalité des états excités vis-à-vis de l'état fondamental n'est pas garantie. Par ailleurs, les intensités des transitions optiques ne sont pas accessibles avec une approche Delta-SCF et les états excités qui sont dégénérés seront difficiles à traiter avec ce type de méthodologie. Mais, de façon générale, ces deux approches se révèlent très utiles lorsque la relaxation électronique au sein des systèmes étudiés est importante et dans la majorité des autres cas, la TD-DFT est la technique la plus adaptée. Il a également été démontré que l'association de méthodes *ab initio* comme CASPT2 avec les méthodes DFT pouvait être pertinente.

Références bibliographiques

1. W. Heisenberg, *Z. Physik* **43**, 172 (1927).
2. P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
3. M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **76**, 6062 (1979).
4. M. Levy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
5. W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **137**, 1697 (1965).
6. J. Harris et R. O. Jones, *J. Phys. F* **4**, 1170 (1974).
7. R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* **81**, 2403 (1984).
8. O. Gunnarsson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
9. C. O. Almbladh et A. C. Pedroza, *Phys. Rev. A* **29**, 2322 (1984).

10. A. Savin, H. Stoll, et H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* **70**, 407 (1986).
11. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
12. S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
13. D. M. Ceperley et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
14. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
15. J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
16. N. C. Handy et A. J. Cohen, *Mol. Phys.* **99**, 403 (2001).
17. J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 244 (1992).
18. J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
19. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **84**, 4524 (1986).
20. C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
21. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
22. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
23. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
24. V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **226**, 392 (1994).
25. M. D. Wodrich, C. Corminboeuf, et P. von Ragué Schleyer, *Org. Lett.* **8**, 3631 (2006).
26. E. M. Sproviero, J. A. Gascon, J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, et V. S. Batista, *J. Inorg. Biochem.* **100**, 786 (2006).
27. E. Ruiz et S. Alvarez, *J. Chem. Phys.* **123**, 164110 (2005).
28. F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, et N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **109**, 6264 (1998).
29. E. J. Baerends, D. E. Ellis, et P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973).
30. E. J. Baerends et P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 52 (1973).
31. E. J. Baerends et P. Ros, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **12**, 169 (1978).
32. E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, et W. Ravenek, *Inorg. Chem.* **29**, 350 (1990).
33. E. J. Baerends et G. teVelde, *J. Comp. Phys.* **99**, 84 (1992).
34. G. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, et T. Ziegler, *J. Comp. Chem.* **22**, 931 (2001).
35. J. A. Pople et al., Gaussian 98 (Revision A.7) Gaussian, Inc. Pittsburgh PA (1998).
36. M. E. Casida et al., deMon Software (1997).
37. U. DGauss, Cray Research Inc., Cray Research Park, 655 Lone Oak Drive, Eagan, MN 55121
38. J. E. Ridley and M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta.* **42**, 223.
39. A. Ghosh, *J. Biol. Inorg. Chem.* **11**, 671 (2006).
40. F. Neese, *J. Biol. Inorg. Chem.* **11**, 702 (2006)
41. F. Neese, ORCA, University of Bonn, Wegelerstr.12, 53115 Bonn, (2005).
42. P. E. M. Siegbahn, *J. Biol. Inorg. Chem.* **11**, 695.
43. L. Noodleman and W.-G. Han, *J. Biol. Inorg. Chem.* **11**, 674 (2006).
44. A. Klamt and G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **2**, 799 (1993).
45. R. Improta and V. Barone, *Chem. Rev.* **104**, 1231 (2004).
46. S. Sinnecker, R. Arivazhagan, M. Diedenhofen, A. Klamt, and F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **110**, 2235 (2005).
47. J. C. Slater, *Adv. Quantum. Chem.* **6**, 1 (1972).
48. D. A. Liberman, *Phys. Rev. B* **62**, 6851.

Chapitre II

L'atome de fer dans tous ses états

CHAPITRE II

L'atome de fer dans tous ses états

Lors du chapitre précédent, nous nous sommes intéressée de près aux diverses applications des méthodes théoriques dans le domaine de la chimie bio-inorganique. Cette dernière regroupe entre autres des systèmes possédant des sites spécifiques tels que les métaux de transition. L'atome de fer est parmi ceux que l'on rencontre le plus fréquemment et ses caractéristiques sont à l'origine des nombreuses propriétés des composés dans lequel il se trouve être le plus souvent intégré.

II. 1. Niveaux d'énergie de l'ion libre

II.1.1. Hamiltonien électronique

La mécanique quantique permet d'obtenir les niveaux d'énergie d'une entité chimique en calculant les valeurs propres de l'hamiltonien correspondant. A chaque valeur propre correspond une fonction propre, ou plusieurs fonctions propres dans le cas où le niveau est dégénéré, qui est la fonction d'onde associée au niveau d'énergie considéré. Dans le cas d'un ion atomique, cet hamiltonien s'écrit :

$$H = H_{el} + H_{SO} = \left(\frac{-1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \frac{Z_M}{r_{iM}} + \sum_{j>i=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \right) + \left(\sum_{i=1}^n \xi_i \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \right) \quad (2.1)$$

Dans cette équation, n fait référence au nombre d'électrons de l'ion M , Z_M est le numéro atomique, r_{iM} est la distance entre l'électron i et le noyau et r_{ij} est la distance entre les deux électrons i et j . \hat{l}_i et \hat{s}_i représentent les opérateurs du moment cinétique orbital et du moment de spin de l'électron i et ξ_i est la constante de couplage spin-orbite pour ce même électron i .

Les trois premiers termes de l'équation 2.1 ont déjà été introduits lors du chapitre I et sont relatifs à l'énergie cinétique, à l'énergie potentielle et à la répulsion électronique du système d'électrons ainsi considéré. Le dernier terme correspond quant à lui au couplage spin-orbite et rend compte de l'interaction entre les deux dipôles magnétiques produits respectivement par le spin et le mouvement de chacun des électrons sur son orbite. Le terme de couplage spin-orbite est de nature relativiste et la constante ξ_i est une fonction du potentiel électrostatique dû au champ des électrons et à la charge du noyau. Cette constante est toujours positive.

Si l'on se focalise sur les complexes métalliques de la première série de transition à laquelle appartient notamment l'ion de fer, il est connu que le terme de couplage spin-orbite est relativement faible et sera de ce fait négligé en première approximation. La validité de cette approximation diminue s'agissant de la seconde période de transition et plus encore pour les éléments de la troisième série.

II.1.2. Configuration d^n et microétats

Lorsqu'on ne cherche à connaître que les écarts énergétiques entre le niveau fondamental et les premiers niveaux excités issus d'une configuration d^n , il est possible de considérer l'hamiltonien simplifié suivant :

$$H_{el} = \frac{-I}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \frac{Z_M^{eff}}{r_{iM}} + \sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

où n est cette fois le nombre d'électrons d et Z_M^{eff} est une charge nucléaire effective tenant compte du fait que les couches électroniques font partiellement écran à la charge nucléaire positive. Cet hamiltonien admet des valeurs propres et des fonctions propres analytiques pour le seul cas où n est égal à 1. En effet, le problème est rendu insoluble de part la présence de termes de répulsion électronique. Une solution approchée consiste à considérer la répulsion

électronique du terme $\sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}$ comme une perturbation agissant sur la base des fonctions propres de l'hamiltonien H^0 défini comme :

$$H^0 = \sum_{i=1}^n H_i = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-I}{2} \Delta_i - \frac{Z_M^{eff}}{r_{iM}} \right) \quad (2.3)$$

Les fonctions propres non perturbées sont données par le produit des fonctions propres ϕ_i des H_i et correspondent tout simplement aux orbitales hydrogénoïdes d de l'ion considéré. La valeur propre est n fois l'énergie monoélectronique des orbitales d pour cet ion.

Les orbitales d sont les fonctions propres de l'opérateur projection du moment cinétique orbital \hat{l}_z . Les valeurs propres correspondantes sont associées au nombre quantique m_l qui peut prendre les valeurs $\pm 2, \pm 1$ et 0 . De la même manière, il est possible de définir le nombre quantique m_s provenant de la projection du spin sur l'axe de quantification \hat{s}_z et peut prendre deux valeurs uniques : $\pm 1/2$. Il est alors possible de décrire deux électrons de $m_s = +1/2$ et $-1/2$ présents au sein d'une même orbitale associée à $m_l = 2$ à l'aide de la notation de ket introduite par Dirac [1] : $|2^+ 2^- \rangle$. Cette notation décrit un des microétats de la configuration électronique d^2 .

On peut voir que la dégénérescence du problème (nombre de microétats possibles pour une même configuration) sera élevée : elle pourra varier de 10 pour les configurations d^1 et d^9 à 225 pour les configurations d^5 .

Il est possible de remplacer les orbitales atomiques $|m_l \rangle$ variant angulairement selon des fonctions imaginaires par des orbitales qui s'écrivent sous forme réelle mais ne sont plus des fonctions propres de l'opérateur \hat{l}_z .

Cela revient à effectuer la transformation suivante :

$$\begin{pmatrix} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{xy} \\ d_{yz} \\ d_{xz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \\ |-1\rangle \\ |2\rangle \\ |-2\rangle \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Ainsi la variation angulaire des orbitales d en coordonnées cartésiennes est la suivante :

$$\begin{cases} d_{z^2} = 2C(2z^2 - x^2 - y^2) \\ d_{x^2-y^2} = C\sqrt{3}(x^2 - y^2) \\ d_{xy} = 2C\sqrt{3}xy \\ d_{yz} = 2C\sqrt{3}yz \\ d_{xz} = 2C\sqrt{3}xz \end{cases} \quad (2.5)$$

où $C = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}r_2}$ est un facteur de normalisation qui tient compte de la variation de la partie radiale.

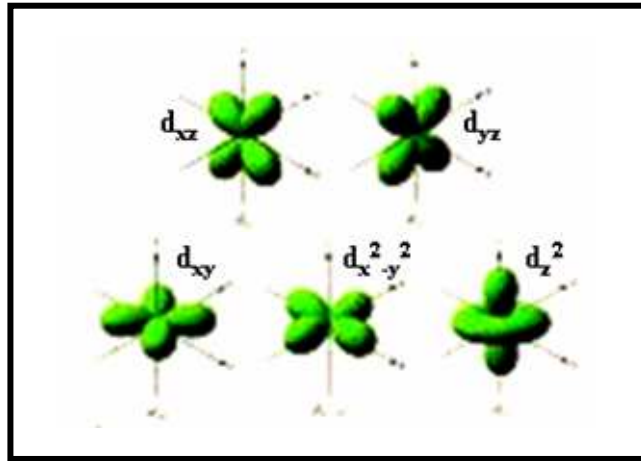


Figure 2.1 : Variation angulaire des orbitales d sous forme réelle

II.1.3. Répulsion électronique et termes spectroscopiques

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la répulsion électronique vis-à-vis de la levée de dégénérescence d'une configuration. Définissons les opérateurs de moment orbital total \hat{L} et moment de spin total \hat{S} comme suit :

$$\begin{cases} \hat{L} = \sum_{i=1}^n \hat{l}_i & \text{et} \quad \hat{L}^2 = (\hat{L} \cdot \hat{L}) \\ \hat{S} = \sum_{i=1}^n \hat{s}_i & \text{et} \quad \hat{S}^2 = (\hat{S} \cdot \hat{S}) \end{cases} \quad (2.6)$$

Dans une approximation où le spin n'intervient pas dans l'hamiltonien considéré, c'est-à-dire où le couplage spin-orbite est négligé, il est aisé de vérifier que les opérateurs \hat{L}^2 et \hat{S}^2 commutent avec l'hamiltonien défini dans l'équation 2.2. Il faut savoir que, lorsque deux opérateurs commutent, il existe un ensemble de fonctions qui sont simultanément fonctions propres de l'un et l'autre opérateur. On peut dès lors rechercher comme fonction propre de H les fonctions propres de \hat{L}^2 et de \hat{S}^2 . Les valeurs propres respectives de ces opérateurs sont définies comme suit :

$$\begin{cases} \hat{L}^2 |L, M_L\rangle = \hbar^2 L(L+1) |L, M_L\rangle \\ \hat{S}^2 |S, M_S\rangle = \hbar^2 S(S+1) |S, M_S\rangle \end{cases} \quad (2.7)$$

On introduit ainsi L et S qui sont les bons nombres quantiques du problème considéré : ils permettent de caractériser chacun des niveaux d'énergie correspondant aux valeurs propres de H . On donne à ces niveaux d'énergie le nom de termes spectroscopiques ou plus simplement de termes. Chaque terme est représenté par la notation $^{2S+1}\Gamma$ où $2S+1$ est la multiplicité de spin et Γ est mis pour S, P, D, F, G, ... selon que L vaut 0,1,2,3,4,... La dégénérescence total du terme est : $(2S+1)(2L+1)$.

Pour trouver les termes issus d'une configuration donnée, on calcule pour chacun des microétats de cette configuration les valeurs des nombres quantiques M_L et M_S associés aux opérateurs de projection des moments orbital et de spin sur l'axe de quantification \hat{L}_z et \hat{S}_z tels que :

$$\begin{cases} \hat{L}_z |L, M_L\rangle = \hbar M_L |L, M_L\rangle \\ \hat{S}_z |S, M_S\rangle = \hbar M_S |S, M_S\rangle \end{cases} \quad (2.8)$$

Il est alors relativement simple de déterminer les valeurs possibles des nombres quantiques L et S sachant que pour chaque valeur de L , M_L peut prendre les $(2L+1)$ valeurs comprises entre $-L$ et $+L$ et que pour chaque valeur de S , M_S peut prendre les $(2S+1)$ valeurs comprises entre $-S$ et $+S$.

Ainsi, pour chacune des configurations d^n , nous obtenons les termes suivants :

Configurations	Termes spectroscopiques
d^0 et d^{10}	1S
d^1 et d^9	2D
d^2 et d^8	$^3(P, F), ^1(S, D, G)$
d^3 et d^7	$^4(P, F), ^2(D, F, G, H), ^2(P, D)$
d^4 et d^6	$^5D, ^3(P, D, F, G, H), ^1(S, D, F, G, I)^2, ^3(P, F), ^1(S, D, G)$
d^5	$^6S, ^4(D, G), ^2(S, D, F, G, I)^2, ^4(P, F), ^1(P, D, F, G, H), ^2D$

Tableau 2.1 : Configurations électroniques et Termes spectroscopiques

Hund a proposé un ensemble de règles basées sur le simple fait que le terme d'interaction coulombienne décrivant la répulsion interélectronique était prépondérant vis-à-vis de l'interaction de spin-orbite [4] . L'une de ces règles permet ainsi de prévoir le terme fondamental issu d'une configuration d^n : c'est celui qui possède la plus forte multiplicité de spin et, lorsque plusieurs termes ont la même multiplicité de spin, ce sera celui qui a la plus forte multiplicité orbitale qui sera favorisé.

De façon plus générale, si l'on souhaite accéder aux fonctions d'onde et aux énergies associées aux termes ainsi calculés, il est nécessaire de diagonaliser le terme de répulsion

électronique en $\sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}$ - traité comme une perturbation dans l'équation 2.2 - sur la base des microétats ψ_k^0 , fonction propre de l'hamiltonien H^0 .

Les valeurs propres et vecteurs propres de la matrice H_E dont les éléments sont définis par :

$$H_E = \left\langle \psi_k^0 \left| \sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_k^0 \right\rangle \quad (2.9)$$

correspondent respectivement aux énergies et fonctions d'onde recherchées.

Les éléments matriciels tels que ceux définis en 2.9 peuvent être décomposés en sommes d'intégrales biélectroniques du type :

$$\left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| cd \right\rangle \quad (2.10)$$

où a, b, c, d sont des orbitales atomiques.

Si les orbitales a, b, c, d ont la forme de fonctions hydrogénoïdes, les intégrales biélectroniques définies en 2.10 peuvent toutes s'exprimer en fonction de paramètres ne dépendant que de la partie radiale $R_{nl}(r)$ de ces orbitales.

Plusieurs systèmes de paramétrisation ont été proposés et si l'on ne s'intéresse qu'aux orbitales d, on utilise généralement un formalisme simplifié dû à Racah [5] faisant intervenir trois paramètres A, B, C. L'avantage de cette paramétrisation réside en ce que la différence d'énergie entre deux termes quelconques ne dépend que de B et C. Pour le cas de l'ion libre de fer, on a : $600 \text{ cm}^{-1} < B < 783 \text{ cm}^{-1}$ et $2928 \text{ cm}^{-1} < C < 2696 \text{ cm}^{-1}$.

Application à l'ion libre de fer

La description simplifiée d'un ion est obtenue en séparant formellement les électrons en deux groupes distincts : les électrons de cœur qui constituent les couches électroniques complètes et les autres électrons dits électrons de valence. Dans le cas d'un ion 3d, la configuration électronique est $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^x$ où x est variable selon l'ion considéré.

Pour l'entité qui nous intéresse, on obtient ainsi [6] :

- Pour l'ion ferrique Fe^{3+} : $x = 5$
La couche de cet ion est donc à moitié remplie et possède une symétrie sphérique du point de vue orbital.

Les termes spectroscopiques associés à la configuration d^5 sont :

$${}^6S, {}^4(D, G), {}^2(S, D, F, G, I)^2, {}^4(P, F), {}^1(P, D, F, G, H), {}^2D$$

L'état fondamental du système est le terme 6S et sa dégénérescence est de 6.

L'énergie de ce terme s'écrit selon les paramètres A, B, C comme : $({}^6S) = 10A - 35B$.

- Pour l'ion ferreux Fe^{2+} : $x = 6$
Cet ion avec 6 électrons d est équivalent d'un ion de transition ne possédant qu'un électron dans sa couche incomplète d.

Les termes spectroscopiques associés à la configuration d^6 sont :

$${}^5D, {}^3(P, D, F, G, H), {}^1(S, D, F, G, I)^2, {}^3(P, F), {}^1(S, D, G)$$

L'état fondamental de cet ion est le terme 5D et sa dégénérescence est de 25.

L'énergie de ce terme s'écrit selon les paramètres A, B, C comme : $({}^5D) = 6A - 21B$.

- La description ci-dessus vaut également pour le cas de l'ion ferryl Fe^{4+} : $x = 4$.
Cette affirmation sera également valable pour tout ce qui sera établi par la suite dans le cas de l'ion libre ferreux Fe^{2+} .

Pour chacun de ces ions, l'écart énergétique entre l'état fondamental et le premier état excité est de l'ordre de 2.10^4 cm^{-1} . Cette donnée se révélera importante notamment pour la définition d'hamiltonien de spin qui sera introduite par la suite.

II.1.4. Couplage spin-orbite

Si L et S sont de bons nombres quantiques pour l'hamiltonien défini par l'équation 2.2, il n'en est plus de même lorsque l'on considère le couplage spin-orbite. L'hamiltonien s'écrit dès lors de manière analogue à l'équation 2.1 :

$$H = H_{el} + H_{SO} = \left(H^0 + \sum_{j>i=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \right) + \left(\xi_d \sum_{i=1}^n \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \right) \quad (2.11)$$

où ξ_d est la constante de couplage spin-orbite pour les électrons d.

Définissons l'opérateur moment angulaire total \hat{J} tel que :

$$\begin{cases} \hat{J} = \hat{L} + \hat{S} \rightarrow \hat{J}_z |J, M_J\rangle = \hbar M_J |J, M_J\rangle \\ \hat{J}^2 = \hat{J} \cdot \hat{J} \rightarrow \hat{J}^2 |J, M_J\rangle = \hbar^2 J(J+1) |J, M_J\rangle \end{cases} \quad (2.12)$$

et ses composantes $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ commutent avec l'hamiltonien ci-dessus. Le nombre quantique J associé à l'opérateur \hat{J}^2 est le bon nombre quantique du problème et peut prendre les valeurs comprises entre $|L-S|$ et $|L+S|$. Il va ainsi permettre de définir chacun des niveaux d'énergie dont la dégénérescence est $(2J+1)$.

Pour trouver les niveaux d'énergie issus de l'action du couplage spin-orbite sur un terme donné, il faut calculer toutes les valeurs possibles du nombre quantique M_J associé à \hat{J}_z et en déduire les valeurs possibles de J sachant que pour chaque valeur de J , M_J prend les $(2J+1)$ valeurs possibles comprises entre $-J$ et $+J$.

Terme	S	M_s	L	M_l	J	M_J
5D	2	$\pm 2, \pm 1, 0$	2	$\pm 2, \pm 1, 0$	4, 3, 2, 1, 0	$\pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$

Tableau 2.2 : Application à l'ion ferreux Fe^{2+} et à son terme fondamental 5D

Les niveaux issus du terme 5D sont nommés états. Ils sont notés $^{2S+1}\Gamma_J$ et seront donc $^5D_4, ^5D_3, ^5D_2, ^5D_1, ^5D_0$ pour cet ion.

Concernant l'ion ferrique Fe^{3+} dont le terme fondamental 6S n'admet pas de dégénérescence orbitale ($L = 0$ et $S=5/2$), on obtiendra une valeur unique de $J = 5/2$.

La dégénérescence $(2J+1)$ de ces états ne peut être complètement levée que sous l'action d'une perturbation externe telle qu'un champ magnétique, comme nous le verrons par la suite. Une règle empirique, proposée également par Hund, permet de prévoir l'état fondamental. Si la couche est moins qu'à demi-remplie (configuration de d^1 à d^4), l'état fondamental est donné par la plus petite valeur de J et si la couche est plus qu'à demie remplie, c'est la plus grande valeur de J qui correspond à l'état fondamental. Cet état fondamental, dans le cas de l'ion ferreux Fe^{2+} de configuration électronique d^6 , est donc 5D_4 .

Le couplage spin-orbite va avoir pour effet de subdiviser en un multiplet de niveaux les termes spectroscopiques issus d'une configuration électronique donnée permettant ainsi de définir ce que l'on appelle la structure fine de l'ion libre. De plus, cette interaction peut également mélanger des termes n'ayant pas les mêmes symétries orbitales ni les mêmes multiplicités de spin en mélangeant les états de même valeur de J . Cet effet du second ordre est d'autant plus important lorsque le couplage spin-orbite est fort et que les termes sont moins espacés : cela se traduit par une répulsion électronique plus faible. Ce couplage de différents termes est donc à peu près négligeable pour les ions de la première série de transition mais joue un rôle certain concernant les ions des seconde et troisième séries de transition. Si l'on néglige ce couplage entre différents termes, on montre que la perturbation de couplage spin-orbite est de la forme :

$$H_{so} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (2.13)$$

où λ est la constante de couplage spin-orbite pour le terme considéré. On a également la relation suivante :

$$\lambda = \pm \frac{\zeta}{2S} \quad (2.14)$$

où le signe \pm correspondant à une couche moins ou plus que demi-remplie.

On peut ainsi écrire l'équation 2.13 comme suivant :

$$H_{so} = \frac{\lambda}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \quad (2.15)$$

Cet opérateur admet pour valeurs propres :

$$E = \lambda [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] / 2 \quad (2.16)$$

L'écart entre deux niveaux successifs repérés par J et $(J-1)$ est alors de l'ordre de $\lambda.J$: il s'agit de la règle des intervalles de Landé [7].

Appliqué au cas de l'ion ferreux Fe^{2+} et sachant que J peut prendre toutes les valeurs entières comprises entre 0 et 4, on obtient expérimentalement :

Niveau	Energies	Intervalle	$\lambda = \text{Intervalle}/J$
5D_4	0.0	-415.9	-102.9
5D_3	415.9	-288.1	-96.1
5D_2	704.0	-184.1	-92.1
5D_1	888.1	-89.9	-89.9
5D_0	978.1		

Tableau 2.3 : Niveaux d'énergie des états de l'ion ferreux

Concernant l'ion ferrique Fe^{3+} , ce dernier n'est pas affecté, au premier ordre, par le couplage spin-orbite.

Il est également à noter que la valeur expérimentale de la constante de couplage spin-orbite λ dans le cas d'un ion de fer est de l'ordre de 100 cm^{-1} ce qui permet de justifier l'approximation établie précédemment pour l'écriture de l'équation 2.12. Cependant, cette valeur tend à être réduite d'un facteur allant de 20 à 40% lorsque ce même ion est placé dans un champ de ligands et ce, pour pouvoir tenir compte des effets de covalence.

Nous pouvons dès lors représenter les effets successifs des différentes perturbations - répulsion électronique et couplage spin-orbite - dans le cas des ions de fer comme suit :

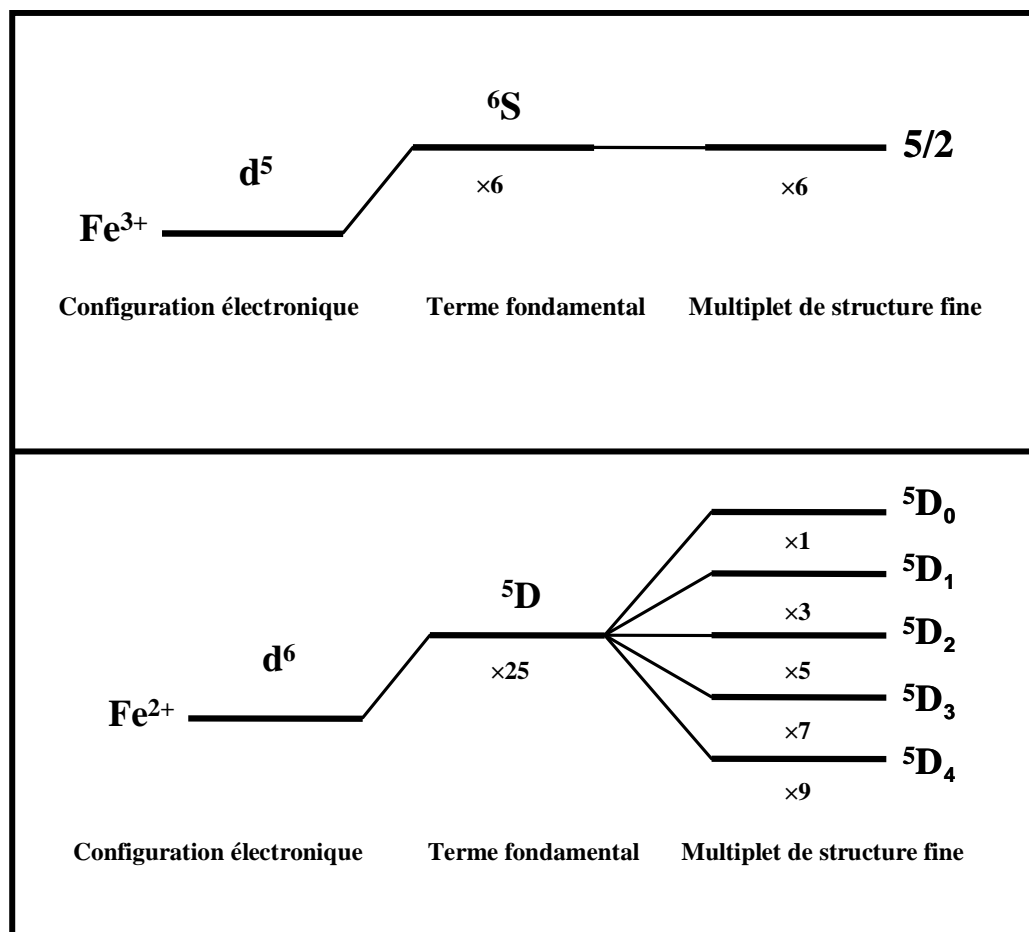


Figure 2.2 : Schéma de niveaux des ions libres Fe^{3+} et Fe^{2+}

II.1.5. Polarisation de spin

Jusqu'à présent, les électrons de cœur n'ont été pris en compte que de manière indirecte - par le biais du terme Z_{eff} puisqu'ils appartiennent à des couches pleines dont le moment cinétique de spin associé est nul. Cela n'est vrai qu'en moyenne sur l'espace occupé par les électrons de cœur. Considérons maintenant le modèle simple d'un électron 3d en interaction avec une orbitale de cœur doublement occupée notée O comme le montre la figure 2.2.

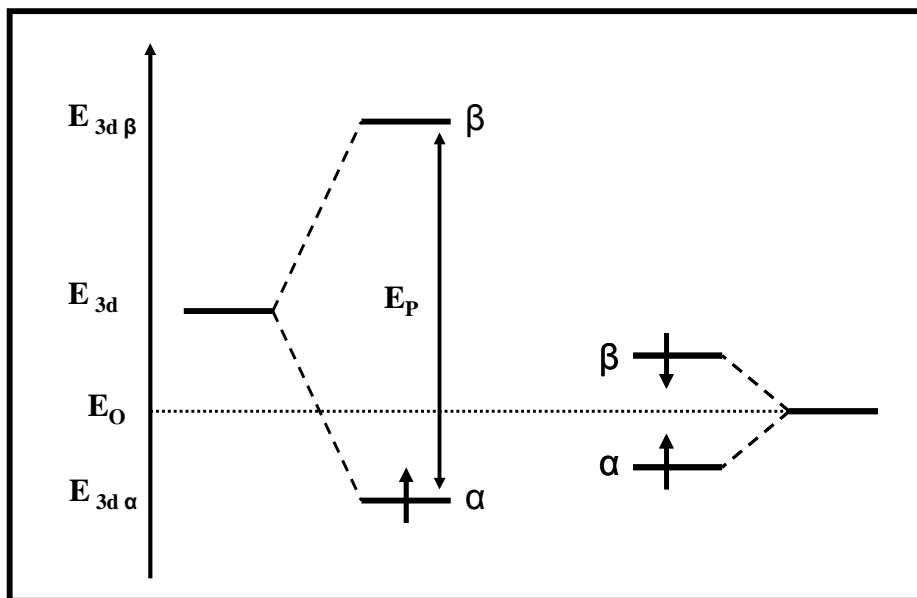


Figure 2.3 : Polarisation d'une orbitale 3d et d'une orbitale de cœur

Il est à noter que l'écart E_P entre les niveaux α et β de l'électron 3d correspond ici au coût énergétique de l'appariement de deux électrons d de spins parallèles dans le respect de la règle de Hund. Pour un niveau énergétique dégénéré et un nombre d'électrons insuffisant pour saturer ce niveau, cette règle prévoit que l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant le maximum d'orbitales, les spins des électrons non-appariés étant les mêmes [4].

Localement, les interactions d'échange entre, d'une part, l'électron 3d non-apparié de spin α et d'autre part, les électrons appariés α et β de l'orbitale O sont différentes. En effet, l'électron α partage davantage d'espace avec l'électron 3d correspondant de spin β , le spin α bénéficiant d'une interaction d'échange stabilisante s'accompagnant donc d'une baisse de l'effet répulsif des interactions coulombiennes. La nécessité de faire la distinction entre spins α et β , en raison de l'interaction d'échange, conduit donc à définir des orbitales monoélectroniques distinctes pour chacun. On parle dès lors de spin-orbitales, de densités électroniques et d'énergies distinctes. La densité électronique associée à la spin-orbitale α est une densité de spin α notée $\rho_\alpha(r)$ - idem pour β . On peut ainsi définir la densité de spin en un point comme la différence entre les densités de spin α et β :

$$\rho(r) = \rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r) \quad (2.17)$$

Les orbitales 3d étant polarisées, les deux spin-orbitales issues de l'orbitale de cœur le sont également mais dans une moindre mesure, la polarisation intervenant indirectement par le biais de l'interaction d'échange avec l'électron 3d.

Dans le cas où l'orbitale O représente une orbitale s de l'ion fer, le terme polarisation de cœur correspond dès lors à la polarisation de ces mêmes orbitales s par la densité de spin α présente dans les orbitales d. Ce mécanisme de polarisation revêt une importance toute particulière car il crée une différence $\rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r)$ au niveau du noyau même de fer et qu'il est possible de détecter par le biais de l'expérience comme nous le verrons plus loin. Considérons maintenant un volume V correspondant à l'extension spatiale de l'électron et non plus un point : si l'on intègre la densité de spin sur ce même volume, il est possible de définir une population de spin notée P. On obtient ainsi dans le cas des ions libres de fer : $P_{Fe^{3+}} = 5$ et $P_{Fe^{2+}} = 4$.

II. 2. L'ion de fer et son environnement

Jusqu'à présent, la description de l'ion de fer a été effectuée en postulant que ce dernier n'était pas perturbé par son environnement et que ses électrons étaient libres de se déplacer au sein d'une fonction potentielle plus ou moins sphérique. Lorsque ce même ion est maintenant placé au sein d'un solide ou en solution, ceci n'est plus vrai. En effet, les autres ions, le solide par le biais des ligands ou encore les molécules du solvant avoisinantes vont perturber les électrons de l'ion en question qui vont donc se déplacer de manière différente. Le moyen le plus élémentaire d'inclure cet effet est de prendre en compte un terme supplémentaire d'énergie potentielle ce qui nous amène à considérer l'hamiltonien de travail suivant :

$$H = H_{el} + H_{SO} + H_{CF} = \left(H^0 + \sum_{i>j=1}^n \frac{I}{r_{ij}} \right) + \left(\xi_d \sum_{i=1}^n \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \right) + \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i e}{r_{ij}} \right) \quad (2.18)$$

Dans cette équation, le premier terme contient les énergie cinétique et potentielle du système d'électrons ainsi considéré, le second terme fait référence à la répulsion électronique et le troisième terme correspond à l'interaction de spin-orbite. Le dernier terme va, quant à lui, traduire l'interaction entre un ion libre de charge e et son environnement représenté par N charges négatives Z_i , r_{ij} étant à la distance entre l'ion considéré et chacune des N charges.

Cette approche est nommée "théorie du champ cristallin" et s'est avérée très satisfaisante pour évaluer les effets d'environnement sur les niveaux d'énergie des ions. Cette théorie a été formulée par Bethe en 1929 [8] et correspond à un modèle électrostatique décrivant des sous-couches d ou f de l'atome dans des entourages de diverses symétries.

Dans le cas des complexes métalliques, cette théorie se base sur les hypothèses suivantes :

- Les interactions entre l'atome coordinateur et les ligands sont purement électrostatiques. Elles sont la cause des liaisons de coordination et déterminent la stabilité du complexe métallique ainsi étudié.
- Les ligands sont considérés comme des charges ponctuelles - voire comme des dipôles dans certains cas - dont la disposition autour de l'atome central conditionne la symétrie du champ électrostatique extérieur agissant sur l'ion.
- La configuration électronique de l'ion central est prise en compte explicitement.

Un traitement complet consiste à inclure, par ailleurs, les niveaux d'énergie des molécules environnantes : on parle alors de "théorie du champ de ligand". Cette approche permet de tenir compte de la covalence de la liaison métal-ligand et les charges des ligands ne sont plus considérées comme ponctuelles.

Nous nous limiterons ici à une approche de type champ cristallin et pour commencer, il est important d'introduire la notion de levée de dégénérescence des niveaux d de l'ion central liée à l'interaction électrostatique avec les ligands.

II.2.1. Levée de dégénérescence du niveau 3d

A l'état d'ion libre, les cinq orbitales atomiques d des ions de métaux de transition sont des fonctions de la forme $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ et possèdent toutes la même énergie : elles sont dites dégénérées. Cette dégénérescence peut cependant être levée par interaction avec le champ électrostatique extérieur créée par la disposition spatiale des ligands. L'effet produit sur les énergies de ces orbitales dépend en grande partie de la configuration géométrique du complexe en question.

II.2.1.i Symétrie sphérique

Si le champ cristallin est à symétrie sphérique, la valeur de l'énergie du niveau d s'avère modifiée par rapport à l'ion libre à cause de l'interaction avec le champ de ligands mais la dégénérescence subsiste. En effet, l'introduction de l'ion métallique libre dans le composé de coordination, c'est-à-dire dans le champ électrostatique généré par les ligands, provoque une augmentation de l'énergie des orbitales d et donc une déstabilisation énergétique en raison de la répulsion existant entre les charges des électrons d et celles des ligands.

De façon plus générale, le champ associé à la disposition et au nombre de ligands environnants est de symétrie plus faible et, de ce fait, les complexes d'ions de transition seront soit octaédriques - coordinance de 6, soit tétraédriques - coordinance de 4 ou adopteront d'autres dispositions.

II.2.1.ii Symétrie octaédrique

Soit un ion M^{n+} introduit au sein d'un octaèdre régulier dont les sommets sont occupés par des ligands L^{q-} afin de former un complexe octaédrique $[ML_6]^{(n-6q)+}$. Un octaèdre régulier étant beaucoup moins symétrique qu'une sphère, la dégénérescence du niveau d est maintenant en partie levée. Sous l'effet d'interactions électrostatiques, les cinq orbitales d de l'ion central ne sont plus équivalentes vis-à-vis des six ligands. Les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ possèdent des lobes qui pointent le long des axes de coordonnées tandis que les orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} ont leurs lobes dirigés suivant les bissectrices des axes de coordonnées.

Les premières vont se retrouver déstabilisées par la présence des charges négatives induites par les ligands et leurs niveaux énergétiques seront relevés.

A contrario, les secondes seront stabilisées et auront leurs niveaux énergétiques abaissés afin de respecter le principe de conservation de l'énergie totale du système.

Ainsi, pour une symétrie octaédrique, les orbitales d se séparent en deux niveaux d'énergie :

- Un niveau triplement dégénéré noté t_{2g} constitué des orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} énergétiquement stabilisé
- Un niveau doublement dégénéré noté e_g constitué des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ énergétiquement déstabilisé

L'éclatement du champ cristallin Δ_0 ou $10Dq$ exprime la séparation énergétique entre les niveaux t_{2g} et e_g :

$$\Delta_0 = 10Dq = E(e_g) - E(t_{2g}) \quad (2.19)$$

Les termes D et q sont des quantités qui sont liées à la description mathématique formelle du modèle électronique. Ils dépendent de la charge de l'ion métallique, de la distribution radiale des électrons d et de la distance métal-ligand notée a .

Le facteur 10 du terme $10Dq$ correspond spécifiquement à un électron isolé dans un potentiel électrostatique de géométrie octaédrique. En effet, le potentiel électrostatique total - extérieur - crée par des ligands de charges Ze en $\pm a$ - correspondant à l'origine de l'octaèdre - selon les trois directions x, y, z , moyennant quelques approximations, prend la forme:

$$U_{octa} = \frac{6Ze}{4\pi\epsilon_0 a} + \frac{35}{4} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 a^5} (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4) + \dots \quad (2.20)$$

Le premier terme est de symétrie sphérique et ne fait qu'élever le niveau d'énergie des orbitales de l'ion libre - de 20 à 40 eV - mais ne lève aucune dégénérescence. Le second terme est lui de symétrie octaédrique. On pose $D = \frac{35}{4} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 a^5}$ sachant que celui-ci ne dépend que de la charge des ligands et de la distance a . Le paramètre q n'apparaît qu'après des calculs de perturbation et ne dépend que de l'ion central.

La conservation de l'énergie totale du système, faisant appel à la règle du barycentre, se traduit donc par la compensation de l'énergie gagnée par les orbitales du niveau t_{2g} et celle perdue par les orbitales du niveau e_g . Ainsi, si l'on prend en référence le niveau d'énergie des orbitales d au sein d'un champ à symétrie sphérique, les orbitales t_{2g} ont leur niveau abaissé de $4Dq$ ou $(2/5)\Delta_0$ tandis que les orbitales e_g ont leur niveau relevé de $6Dq$ ou $(3/5)\Delta_0$ comme le montre la figure 2.4.

On obtient donc:

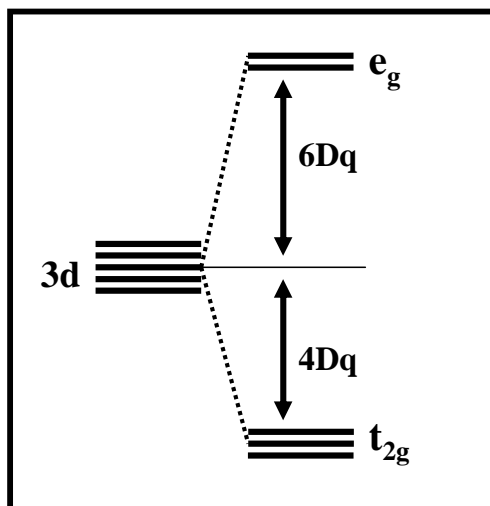


Figure 2.4 : Levée de dégénérescence des orbitales 3d en champ octaédrique

Prenons maintenant le cas simple d'une configuration électronique d^1 : dans un champ de symétrie sphérique, cet électron d occupe indifféremment n'importe laquelle des cinq orbitales d. Dans un champ de symétrie octaédrique, ce même électron d ne peut occuper que l'une des trois orbitales associées au niveau t_{2g} . Il gagne une énergie appelée "énergie de stabilisation du champ cristallin" notée E^{LFSE} de l'anglais *Ligand Field Stabilisation Energy* telle que :

$$E^{LFSE} = E(t_{2g}) - E_{sphérique} = -(2/5)\Delta_0 = -4Dq \quad (2.21)$$

L'énergie E^{LFSE} pour une configuration d^n donnée se calcule donc en faisant la somme de toutes les E^{LFSE} individuelles de chacun des n électrons :

$$E^{LFSE} = \sum_{i=1}^n E_i^{LFSE} \quad (2.22)$$

II.2.1.iii Symétrie tétraédrique

Dans le cas d'un ion environné de quatre ligands présentant une symétrie de type tétraédrique, la levée de dégénérescence du niveau d va également lieu mais de manière différente.

Pour une symétrie tétraédrique, les orbitales d se séparent en deux niveaux d'énergie :

- Un niveau triplement dégénéré noté t_2 constitué des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} énergétiquement déstabilisé
- Un niveau doublement dégénéré noté e constitué des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ énergétiquement stabilisé

Ainsi, en comparaison de la symétrie octaédrique, les deux niveaux se retrouvent inversés et l'intervalle énergétique entre ces deux niveaux est plus réduit : $\Delta_{tétra} = (4/9)\Delta_0$.

On obtient donc :

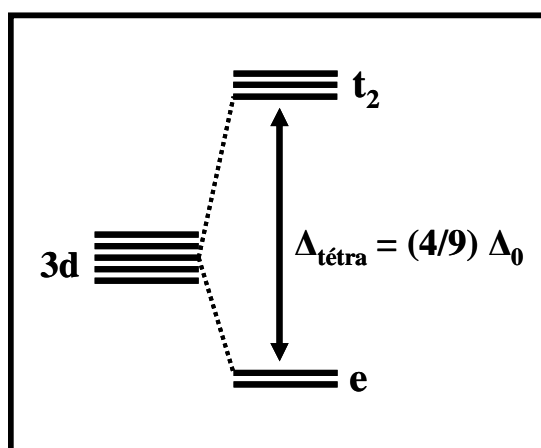


Figure 2.5 : Levée de dégénérescence des orbitales 3d en champ tétraédrique

II.2.1.iv Termes spectroscopiques

Il est important de préciser que nous ne nous intéressons ici qu'à des complexes dont le centre métallique est un ion de la première série de transition. En d'autres termes, cela signifie que nous ne considérons que l'influence du champ cristallin est inférieure à l'impact du couplage de spin conduisant au schéma de type L-S mais supérieure à l'interaction de spin-orbite. J n'est donc plus un bon nombre quantique et le champ cristallin va opérer comme une perturbation des niveaux L-S en agissant uniquement sur la partie orbitale des fonctions $|L, S, M_L, M_S\rangle$. Ainsi, L et S sont les bons nombres quantiques dans le cas considéré et permettent de caractériser chacun des niveaux d'énergie de l'ion étudié donnant alors accès aux termes spectroscopiques précédemment introduits au sein de ce chapitre.

Lorsque l'on considère seulement l'ion libre, celui-ci possède une symétrie sphérique notée K_h -pour Kuhel Gruppe. Lorsque ce même ion se trouve engagé au sein d'un complexe, le champ cristallin va entraîner une levée de dégénérescence orbitale ou abaissement de symétrie des termes spectroscopiques de l'ion de transition en question. La théorie des groupes nous permet ainsi de prévoir la décomposition des termes spectroscopiques comme suit [5] :

Terme de l'ion libre	Terme en champ octaédrique	Terme en champ tétraédrique
S	A_{1g}	A_1
P	T_{1g}	T_1
D	$E_g + T_{2g}$	$E + T_2$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$	$A_2 + T_1 + T_2$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$	$A_1 + E + T_1 + T_2$
H	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$	$E + 2T_1 + 2T_2$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$	$A_1 + A_2 + E + T_1 + 2T_2$

Tableau 2.4 : Décomposition des termes de l'ion libre selon la nature du champ cristallin

II.2.2. Champ fort versus champ faible

Nous allons dès à présent nous focaliser sur le cas des complexes dont l'ion central est un métal de transition possédant plusieurs électrons d. Deux effets principaux se produisent :

- Les électrons tendent à former une sous-couche complète
- Ils forment préférentiellement une configuration électronique à nombre maximal de spins non-appariés en accord avec la règle de Hund.

La règle de multiplicité maximale de Hund traduit le fait que, pour un atome isolé, le couplage parallèle des spins électroniques apporte un gain d'énergie au système. Inverser le spin d'un électron nécessite un apport d'énergie suffisant pour vaincre le terme d'échange.

Par définition, et comme nous l'avons évoqué précédemment, l'énergie d'appariement - notée E_p et définie positive - représente l'énergie minimale à fournir à un atome pour créer un doublet à spins antiparallèles à partir d'une paire d'électrons à spins parallèles.

L'énergie totale E_{tot} d'une configuration dⁿ sera donc la somme de deux termes : l'un de signe négatif fonction de l'éclatement Δ_0 du champ cristallin et l'autre positif - ou nul selon les cas - fonction du nombre n de paires formées ce qui amène donc à :

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^n E_i^{LFSE} + n.E_p \quad (2.23)$$

De manière très générale, la figure 2.6 présente les deux cas qui peuvent être envisagés pour les complexes d'ions de transition amenant à la classification suivante :

- Cas du champ fort : l'énergie du champ cristallin est supérieure à l'amplitude de la répulsion électronique du système étudié d'où $\Delta_0 > E_p$.
La configuration électronique résultante sera nommée état à spin faible que l'on peut noter LS de l'anglais *Low Spin*.
- Cas du champ faible : l'énergie du champ cristallin est inférieure à l'amplitude de la répulsion électronique du système étudié d'où $\Delta_0 < E_p$.
La configuration électronique résultante sera nommée état à spin fort que l'on peut noter HS de l'anglais *High Spin*.

En champ octaédrique, il sera donc possible d'étudier des complexes d'ions de transition à état de spin fort ou faible tandis qu'en champ tétraédrique, l'énergie du champ cristallin étant plus faible en amplitude ($\Delta_{tétra} = (4/9)\Delta_0$) les complexes métalliques seront majoritairement de type spin fort comme le montre la figure 2.6

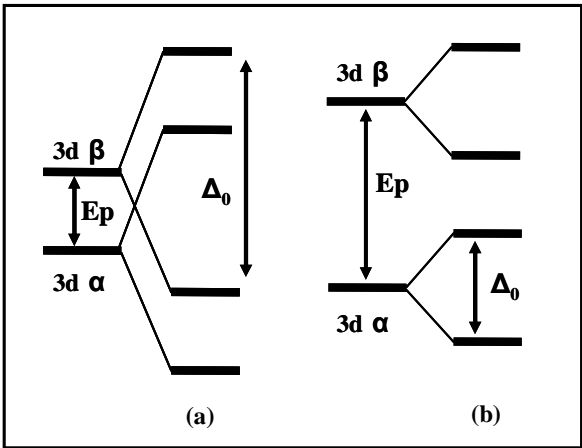


Figure 2.6 : Comparaison cas champ fort (a) versus cas champ faible (b)

Application à l'ion de fer au sein d'un complexe [9,10]

▪ *En champ octaédrique O_h*

	Ion libre		Champ faible		Champ fort	
	Configuration	Terme	Configuration	Terme	Configuration	Terme
Fe^{2+}	d^6	5D	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	$^5T_{2g}$	$(t_{2g})^6$	$^1A_{2g}$
Fe^{3+}	d^5	6S	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$^6A_{1g}$	$(t_{2g})^5$	$^2T_{2g}$
Fe^{4+}	d^4	5D	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	5E_g	$(t_{2g})^4$	$^3T_{1g}$

Tableau 2.5 : Termes spectroscopiques des ions de fer en champ octaédrique

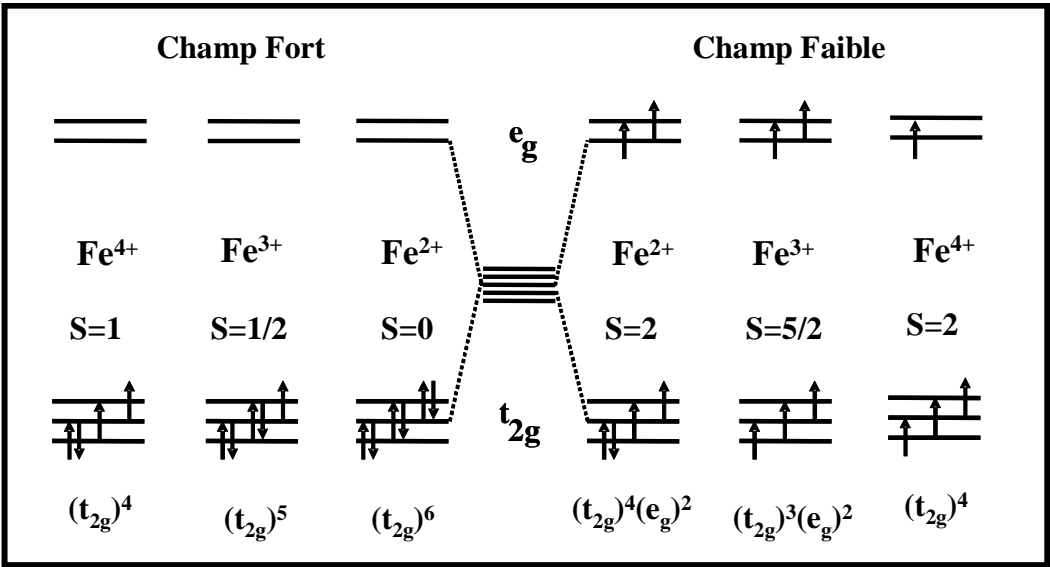


Figure 2.7 : Configurations électroniques de l'ion fer en champ octaédrique

▪ *En champ tétraédrique T_d*

	Ion libre		Champ faible	
	Configuration	Terme	Configuration	Terme
Fe^{2+}	d^6	5D	$(e_g)^3(t_{2g})^3$	5E
Fe^{3+}	d^5	6S	$(e_g)^2(t_{2g})^3$	6A_1
Fe^{4+}	d^4	5D	$(e_g)^2(t_{2g})^2$	5T_2

Tableau 2.6 : Termes spectroscopiques des ions de fer en champ tétraédrique

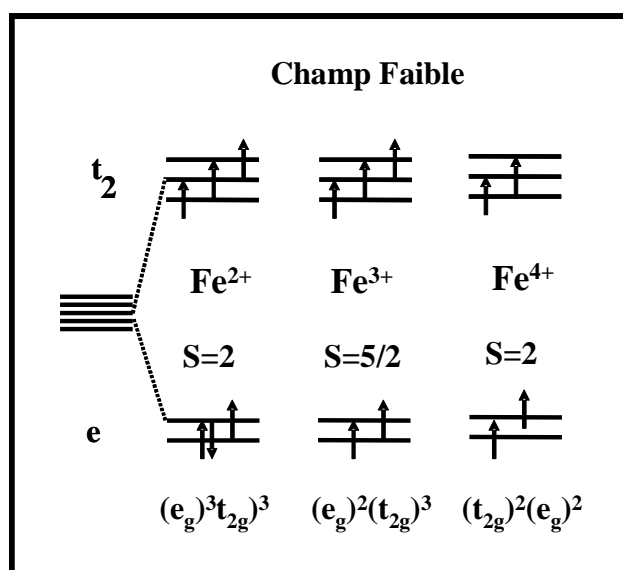


Figure 2.8 : Configurations électroniques de l'ion fer en champ tétraédrique

Dans la suite de ce travail, les configurations électroniques auxquelles nous accorderons un intérêt tout particulier sont les suivantes [10] :

Ion	Champ	Configuration	Terme	Dégénérescence orbitale	Niveau fondamental
Fe^{2+}	T_d faible $5-10.10^4 \text{ cm}^{-1}$	$(e_g)^3(t_{2g})^3$	5E	2	doublet
Fe^{3+}	T_d faible	$(e_g)^2(t_{2g})^3$	6A_1	1	singulet
Fe^{4+}	O_h fort $10-15.10^4 \text{ cm}^{-1}$	$(t_{2g})^4$	$^3T_{1g}$	3	triplet

Tableau 2.7 : Configurations électroniques spécifiques à notre étude des ions de fer

II.2.3. Effet Jahn-Teller et abaissement de symétrie

Les causes de distorsions au sein de complexes métalliques peuvent être liées à plusieurs facteurs tels que la nature des ligands, le réseau cristallin, la solvation ou encore l'effet Jahn-Teller [11], ce dernier étant une conséquence directe de la non validité de l'approximation Born-Oppenheimer.

De manière générale, il a été proposé par les auteurs que toute molécule non linéaire se trouvant dans un état de dégénérescence électronique - orbitale ou spin - aura tendance à se déformer spontanément de manière à diminuer sa symétrie, lever la dégénérescence et minimiser ainsi son énergie totale. De plus, cela sera valable aussi bien pour l'état fondamental de la molécule considérée que pour ses états excités.

Cet effet est principalement rencontré dans les complexes octaédriques des métaux de transition pour lesquels une distorsion le long de l'axe de symétrie z est observée, amenant ainsi une levée de la dégénérescence orbitalaire. Cette distorsion se manifeste généralement par une élongation des distances métal-ligand le long de cet axe z mais peut occasionnellement engendrer un raccourcissement de cette liaison. En effet, l'approche Jahn-Teller ne prédit pas la direction de la distorsion mais seulement l'existence de géométries déformées stables.

Soit un complexe hexacoordonné du type $[ML_6]^{(n-6q)+}$: si l'on exerce une distorsion sur ce complexe selon les deux possibilités présentées ci-dessous, la conséquence immédiate en sera l'abaissement de la symétrie octaédrique initiale et notée O_h vers une symétrie quadratique de type plan carrée et notée D_{4h} - sous-groupe de O_h et une décomposition des niveaux t_{2g} et e_g comme suit [10] :

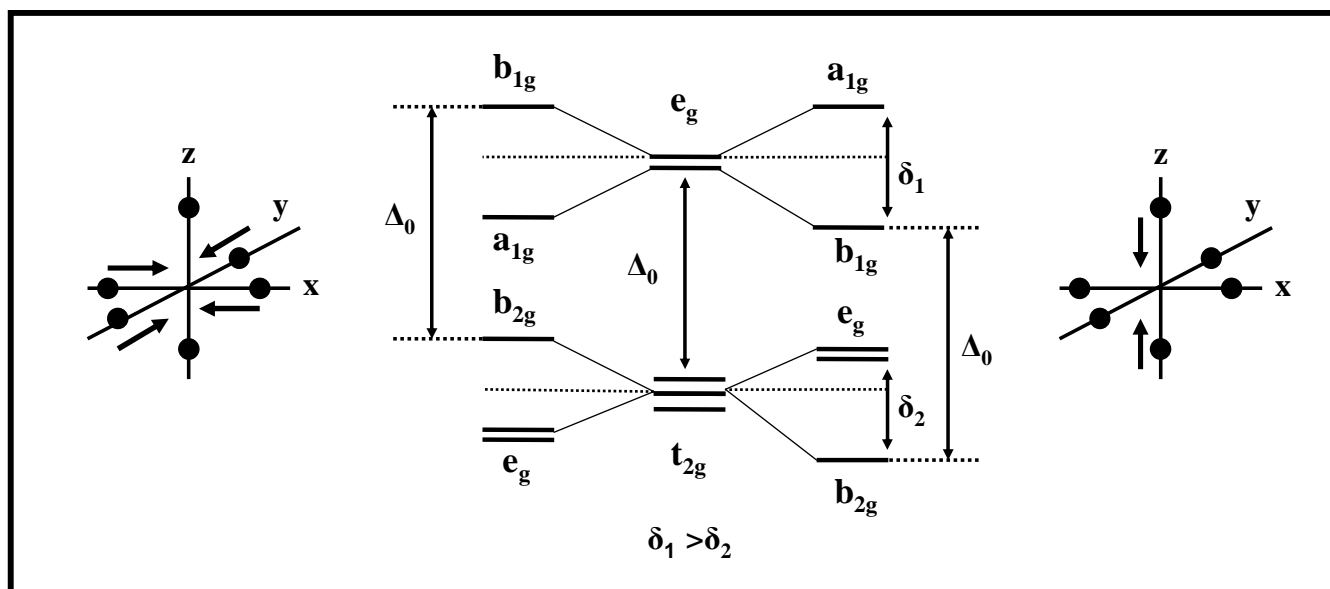


Figure 2.9 : Effet Jahn-Teller au sein d'un complexe octaédrique

De manière plus générale, en fonction de la configuration électronique, il est possible de prévoir le type de distorsion -élongation ou aplatissement- que subiront les complexes de métaux de transition :

Configuration		Etat spin	Energie Elongation	Energie Aplatissement	Prédiction
d^1 d^6	$(t_{2g})^1$ $(t_{2g})^4(e_g)^2$	Haut	$\delta_2/3$	$2\delta_2/3$	Aplatissement faible
d^2 d^7	$(t_{2g})^2$ $(t_{2g})^5(e_g)^2$	Haut	$2\delta_2/3$	$\delta_2/3$	Elongation faible
d^3 d^8	$(t_{2g})^3$ $(t_{2g})^6(e_g)^2$	Haut	0	0	Pas de distorsion
d^4 d^9	$(t_{2g})^3(e_g)^1$ $(t_{2g})^6(e_g)^3$	Haut	$\delta_1/2$	$\delta_1/2$	Forte distorsion
d^4	$(t_{2g})^4$ ion ferryl Fe^{4+}	Bas	$\delta_2/3$	$2\delta_2/3$	Aplatissement faible
d^5	$(t_{2g})^5$	Bas	$2\delta_2/3$	$\delta_2/3$	Elongation faible
d^6	$(t_{2g})^6$	Bas	0	0	Pas de distorsion
d^7	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	Bas	$\delta_1/2$	$\delta_1/2$	Forte distorsion

Tableau 2.8 : Les différents types de distorsions géométriques

Les distorsions de géométries sont également rencontrées dans le cas de complexes métalliques en champ tétraédrique mais elles sont d'amplitude plus faible comparativement à celles subies par les composés en champ octaédrique. Il est possible notamment d'observer des distorsions de type trigonale – selon l'axe de type rotation d'ordre 3 du tétraèdre initial - conduisant à une décomposition partielle des niveaux comme suit :

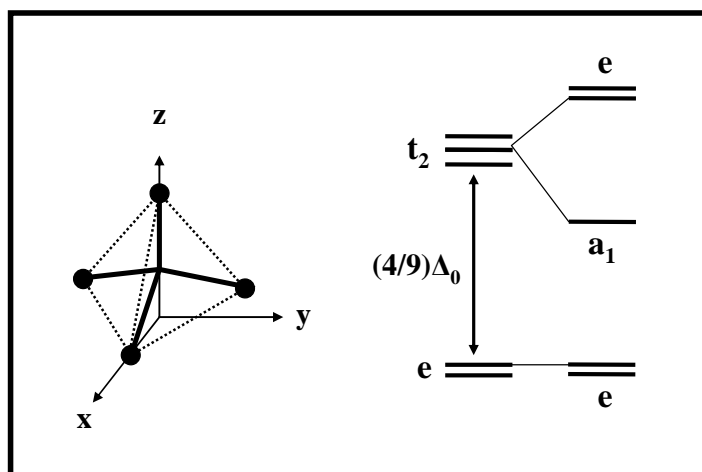


Figure 2.10 : Distorsion trigonale au sein d'un complexe tétraédrique

Au final, les conséquences d'une distorsion géométrique sur un complexe métallique quelconque sont la levée de dégénérescence de ses niveaux électronique et un abaissement de symétrie de celui-ci, dont la prédiction est rendue possible grâce à la théorie des groupes.

Application aux complexes de fer étudiés :

Pour ce qui suit, nous allons décrire l'ion de fer au sein d'un complexe à l'aide de la théorie du champ de ligand afin de pouvoir tenir compte de la covalence de la liaison métal-ligand. Nous nous focaliserons donc sur la construction de diagrammes d'orbitales moléculaires basés sur les orbitales de valence de l'ion fer et celles des ligands considérés.

▪ **Cas d'un ion de fer au sein d'un champ de ligand faible : $\Delta_0 < E_p$**

Dans le cas d'un ion de fer en configuration haut spin en présence d'un champ de ligand faible, une importante levée de dégénérescence due à l'interaction d'échange se produit au niveau des orbitales 3d du métal ce qui amène à une séparation des niveaux en deux groupes α et β comme nous l'avions précédemment montré (figure 2.3). On aura dès lors une stabilisation énergétique des niveaux de spin majoritaire α tandis que les niveaux de spin minoritaire β seront déstabilisés en énergie. Il en découle alors un schéma d'inversion des niveaux d'énergie que la figure 2.11 [13] représente de façon simplifiée.

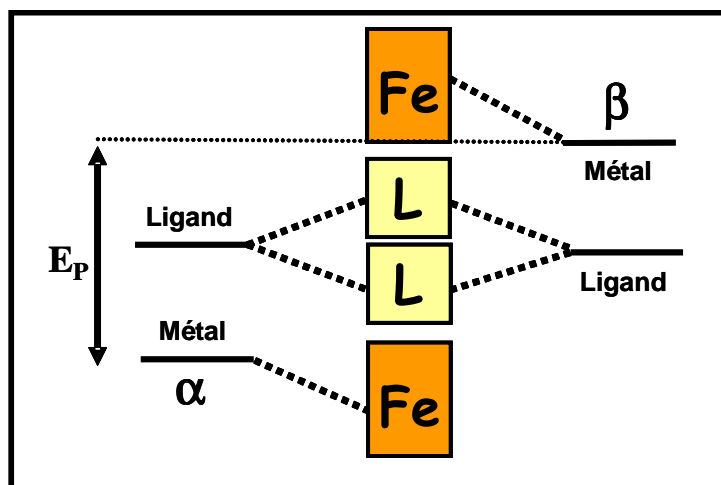


Figure 2.11 : Niveaux d'énergie d'un complexe de fer en champ de ligand faible

Les orbitales moléculaires vont ainsi se répartir en trois groupes :

- Le premier sera constitué des orbitales moléculaires occupées dont la contribution principale est issue du métal.
- Le second regroupera les orbitales moléculaires dont la contribution principale provient du ligand.
- Le troisième groupe sera, quant à lui, composé des orbitales moléculaires vides ou partiellement occupées dont la contribution principale est de nouveau métallique.

De façon générale, cette configuration - dite "en sandwich" - est fréquemment rencontrée dans le cas des complexes de métaux de transition de type MX_3 où M peut être un ion de fer, de manganèse, de cobalt ou de nickel et X est un halogénure de type brome ou chlore [14]. Elle permet également de décrire les complexes de fer du type FeX_4^- et FeX_4^{2-} : elle sera donc caractéristique des agrégats fer-soufre qui se trouvent être au cœur de la majeure partie de ce travail de thèse.

- Cas de l'ion ferrique en champ de ligand soufre

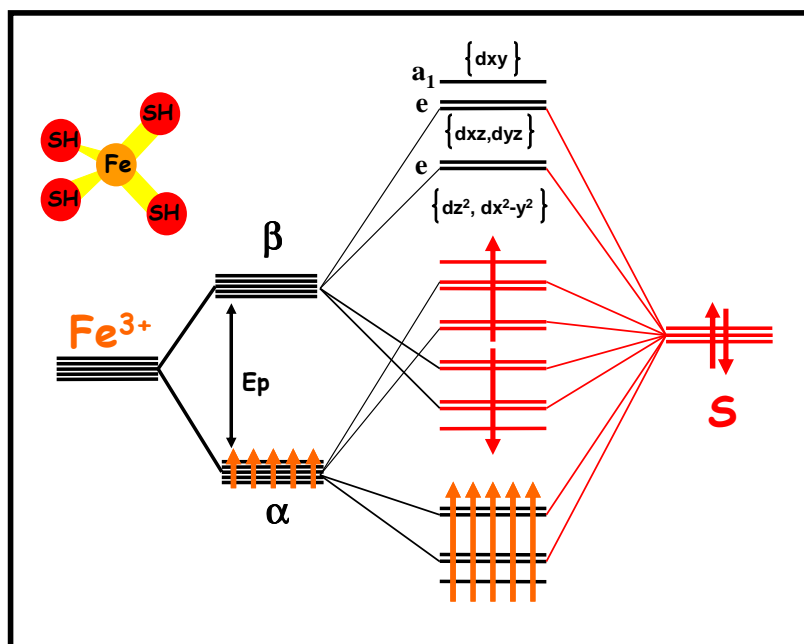


Figure 2.12 : Niveaux d'énergies du complexe fer-soufre $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SH})_4]^{2-}$

Pour ce complexe, on retrouve le schéma d'inversion des niveaux que l'on vient d'introduire. L'ion Fe^{3+} est ici en configuration haut spin $S=5/2$ caractéristique d'un champ de ligand faible. Cet ion de fer est ainsi environné par quatre ligands soufrés formant un tétraèdre soumis à une faible distorsion trigonale d'où la présence des niveaux e et $\{a_1, e\}$ au sein du diagramme d'interaction orbitale ci-dessus.

- Cas de l'ion ferreux en champ de ligand soufre

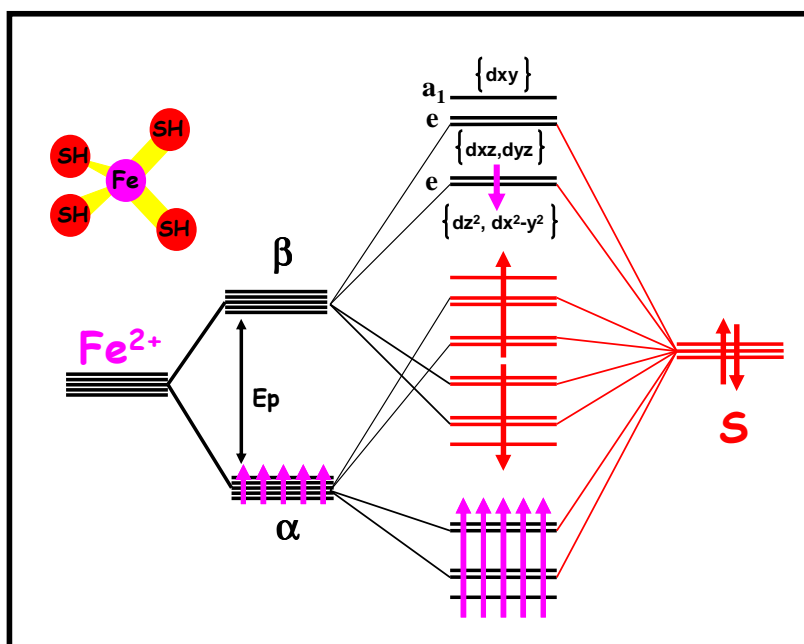


Figure 2.13 : Niveaux d'énergies du complexe fer-soufre $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SH})_4]^{2-}$

Pour le complexe présenté au sein de la figure 2.13, on observe également un schéma d'inversion des niveaux. L'ion Fe^{2+} est en configuration haut spin $S=2$ et il est environné par quatre ligands soufrés formant un tétraèdre soumis à une faible distorsion trigonale expliquant de nouveau la présence des niveaux e et $\{a_1, e\}$ au sein du diagramme d'interaction orbitale ci-dessus. Nous noterons la présence d'un électron supplémentaire – le sixième électron d de l'ion ferreux – qui sera accueilli par une orbitale moléculaire dont la contribution majoritaire provient du métal.

▪ Cas d'un ion de fer au sein d'un champ de ligand fort : $\Delta_0 > E_p$

Ce cas s'applique au second type de complexes métalliques que nous serons amenée à étudier en détails dans la suite de ce manuscrit.

• Cas de l'ion ferryl en champ octaédrique distordu

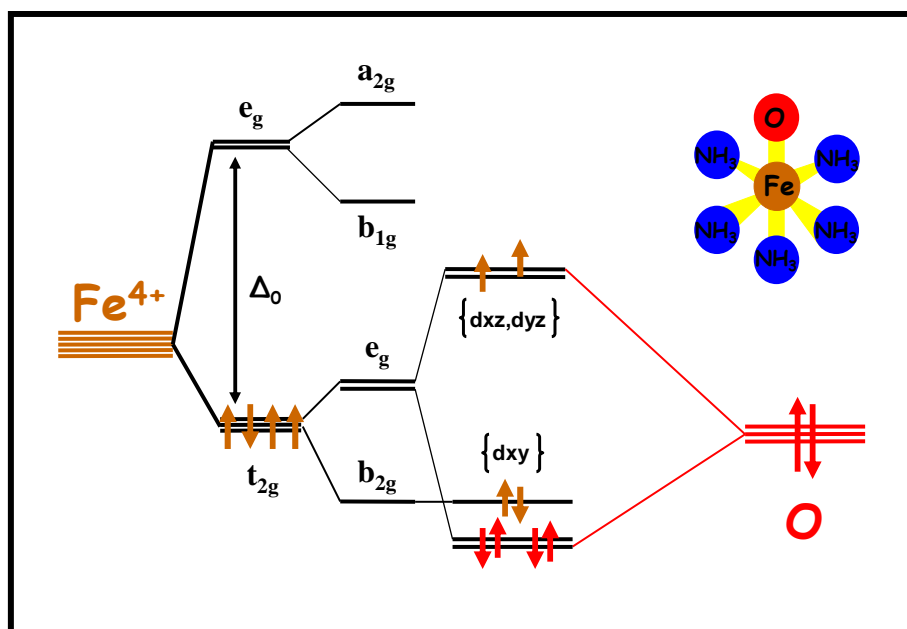


Figure 2.14 : Schéma simplifié des niveaux d'énergies du complexe $[(\text{NH}_3)_5\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$

Nous avons ici sélectionné la partie du diagramme d'interaction orbitale qui est, de notre point de vue, celle qui présente le plus intérêt dans la mesure où elle est focalisée sur les orbitales moléculaires qui vont accueillir les électrons d issus du centre métallique [15].

L'ion Fe^{4+} est ici en configuration bas spin $S=1$ car on est dans le cas d'un champ de ligand fort. Ceci va induire l'appariement des électrons peuplant les niveaux de plus basse énergie, le champ de ligand exerçant une influence notablement supérieure à celle de l'échange. L'ion ferryl est donc environné par six ligands formant un octaèdre soumis à une faible distorsion axiale expliquant ainsi la présence des niveaux e_g et b_{2g} au sein du diagramme d'interaction orbitale ci-dessus.

II.2.4. Blocage du moment cinétique orbital

Une des conséquences importantes du champ cristallin est de bloquer ou *quencher* le moment cinétique orbital d'un ion métallique lorsque ce dernier est engagé au sein d'un complexe.

En effet, un électron sur son orbite est en mouvement et crée donc en tout point un champ magnétique dont l'amplitude – pourtant très importante – n'est pas observée expérimentalement. L'incorporation d'un ion libre dans un champ cristallin induit une réduction apparente de son moment orbital et empêche les électrons de l'ion de se déplacer – ces derniers ressentant très fortement le potentiel des atomes voisins. Ce phénomène est nommé blocage ou *quenching* du moment orbital. Ce blocage peut être plus ou moins fort et les éléments diagonaux de l'opérateur moment orbital dans l'état fondamental deviennent plus ou moins faibles sans forcément être nuls. L'effet apparaît comme total à partir du moment où le champ cristallin ne laisse subsister qu'un singulet orbital comme niveau fondamental de l'ion. Dès lors, les propriétés magnétiques que nous étudierons dans la suite de ce manuscrit seront notamment le fruit d'effets liés à la dégénérescence de spin.

Intéressons-nous maintenant au cas spécifique de l'ion de fer :

- Ion ferrique Fe^{3+}

La dégénérescence orbitale de cet ion étant nulle, il n'est pas concerné par le phénomène présenté ci-dessus puisqu'il ne possède pas de moment cinétique orbital – les cinq électrons de l'ion occupant toutes les orbitales constituant les niveaux e et t_2 .

- Ion ferreux Fe^{2+}

En symétrie tétraédrique, le niveau fondamental de l'ion est doublement dégénéré puisque le sixième électron d occupe le niveau e.

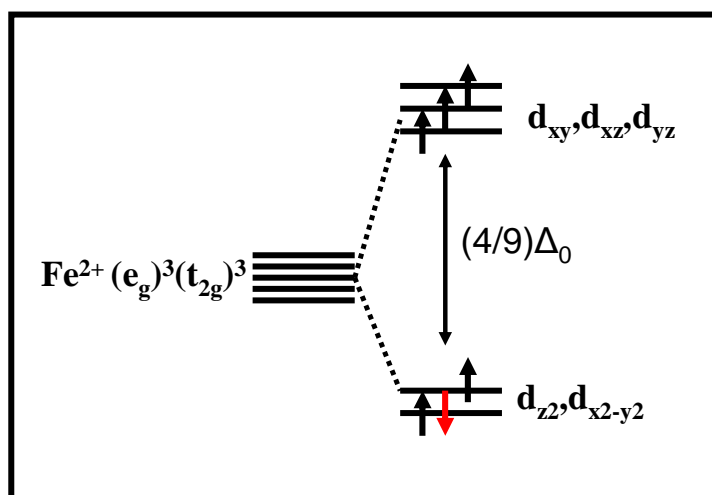


Figure 2.15 : Niveaux d'énergies de l'ion ferreux en champ tétraédrique

On peut visualiser le moment angulaire orbital autour d'un axe comme résultant de la possibilité de faire tourner une orbitale autour ce même axe pour en obtenir une autre qui lui est énergétiquement dégénérée.

Il est aisé de montrer que, pour l'ensemble d'orbitales $\{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}\}$ constituant ce niveau, il n'existe aucun élément de symétrie du groupe T_d permettant d'obtenir une orbitale d_{z^2} à partir d'une orbitale $d_{x^2-y^2}$ et inversement. Il est donc impossible pour le sixième électron d de ce niveau de circuler librement entre ces deux orbitales.

En termes d'opérateur, cela signifie donc que l'ensemble $\{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}\}$ ne possède aucun élément de matrice non nul avec l'opérateur de moment cinétique \hat{L}_i [16] :

$$\langle d_{z^2} | \hat{L}_i | d_{x^2-y^2} \rangle = 0 \text{ avec } i = x, y, z \quad (2.24)$$

Le moment cinétique de l'ion ferreux en symétrie tétraédrique est dit "bloqué" au fondamental malgré la dégénérescence.

Considérons maintenant un ion ferreux environné de quatre ligands soufrés : on traite alors le cas où une faible distorsion est exercée sur le tétraèdre régulier menant ainsi à une symétrie de type D_{4h} . Dans cette situation, le moment orbital de l'ion Fe^{2+} est bloqué comme en symétrie tétraédrique parfaite car le niveau e reste quasi-dégénéré et constitué des orbitales $\{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}\}$.

▪ Ion ferryl Fe^{4+}

Avant tout, il nous faut préciser que l'observation expérimentale de cet ion montre que celui-ci admet un état de spin total $S = 1$. Plaçons-nous dans le cas d'un champ de ligand octaédrique subissant une distorsion géométrique. Nous avons la configuration suivante où le niveau fondamental est de type b_{2g} (voir figure 2.14) :

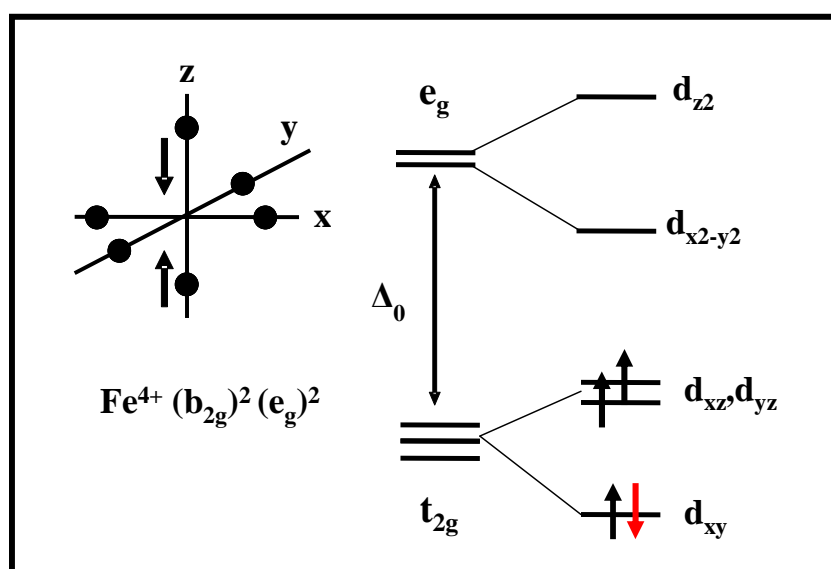


Figure 2.16 : Niveaux d'énergies de l'ion ferryl en champ octaédrique distordu

Dans le cas du complexe $[(\text{NH}_3)_5\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$ présenté en figure 2.16, le moment orbital de l'ion ferryl est bloqué. En effet, concernant le quatrième électron d de cette configuration, celui-ci reste bloqué au sein de l'orbitale d qui l'accueille : il ne peut se déplacer de l'orbitale d_{xy} vers les orbitales $\{d_{xz}, d_{yz}\}$ en raison de la levée de dégénérescence effective du niveau t_{2g} initial. Pour ce qui est des deux autres électrons d du niveau électronique e_g , on constate qu'ils sont accueillis par deux orbitales dont les éléments de matrice sont non nuls avec l'opérateur moment cinétique tel que : $\langle d_{xz} | \hat{L}_z | d_{yz} \rangle \neq 0$. Ceci n'est cependant pas suffisant pour observer la circulation des deux électrons puisqu'il faut pour cela être en présence d'une orbitale vide et d'une orbitale occupée. Au final, on aura donc bien un *quenching* du moment orbital pour le cas de l'ion ferryl de spin total $S = 1$ en champ octaédrique distordu.

Nous concluons ce chapitre en précisant que ce blocage du moment orbital dans le cas des trois ions de fer précités ne restera pas total dans tous les cas. En effet, une partie du moment cinétique pourra être restituée sous la forme d'une perturbation, par la prise en compte des états excités, comme nous le verrons par la suite dans ce manuscrit.

Références bibliographiques

1. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, et F. Laloë, "Mécanique Quantique, tomes 1 et 2". Hermann, Paris, 1973.
2. H. N. Russel et F. N. Saunders, *Astrophys. J.* **61**, 38 (1925).
2. J. Slater, "Quantum Chemistry of Atomic Structure, Vol 1". McGraw Compagny, New York, 1960.
4. G. K. Woodgate, "Elementary Atomic Structure". McGraw Compagny, New York, 1970.
5. B. N. Figgis et M. A. Hitchman, "Ligand Field Theory and its Applications". VCH, New York, 2000.
6. J. S. Griffith, "The Theory of Transition-Metal Ions". University Press, Cambridge, 1961.
7. A. Landé, *Zeits. f. Physik* **15**, 189 (1923).
8. H. Bethe, *Ann. Physik.* **3**, 133 (1929).
9. V. Schünemann et H. Winkler, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 263 (2000).
10. R. J. Myers, "Molecular Magnetism and Magnetic Resonance Spectroscopy". Prentice-Hall, New Jersey, 1973.
11. H. A. Jahn et E. Teller, *Proc. R. Soc. Lon. Ser-A.* **161**, 220 (1937).
12. B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Field". Interscience Publishers, New York, 1966.
12. L. Noodleman, T. L. Lovell, T., F. Himo, et R. A. Torres, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **6**, 259 (2002).
14. X. Yang, X.-B. Wang, et L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **119**, 8311 (2003).
15. V. Balland, M.-F. Charlot, F. Banse, J.-J. Girerd, T. A. Mattioli, E. Bill, J.-F. Bartoli, P. Battioni, and D. Mansuy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 301 (2004).
16. O. Kahn, "Molecular Magnetism". VCH, New York, 1993.

Chapitre III

Magnétisme et Interaction d'échange

CHAPITRE III

Magnétisme et Interaction d'échange

Lors du chapitre précédent, nous nous sommes intéressée à la description de la structure électronique des ions métalliques de la première série de transition (en particulier du fer) ainsi qu' à leur comportement lorsqu'ils se trouvent être engagés au sein d'un complexe et donc soumis à l'effet d'un champ de ligand. Nous allons maintenant nous attacher à décrire un autre phénomène auquel sont confrontés la plupart des ions métalliques et notamment l'ion de fer : l'interaction d'échange.

III. 1. L'interaction d'échange isotrope

III.1.1. Introduction

L'énergie d'échange est une énergie électrostatique classique [1] dont l'origine est de type quantique. En effet, en plus de la répulsion coulombienne entre charges électroniques – résultant d'un déficit ou "trou" de charge autour d'un électron donné – apparaît un "trou" de spin lorsque l'on est en présence de deux électrons de même spin en interaction. L'origine de ce trou est donc dû au respect du principe de Pauli qui postule que deux électrons possédant les mêmes nombres quantiques de spin ne peuvent être localisés à un même endroit de l'espace.

Pour introduire sommairement cet effet, considérons tout d'abord deux électrons en interaction et associés à des spins individuels $S_1 = S_2 = 1/2$ et S le spin total de ce système. On peut définir la fonction d'onde totale $\psi(1,2)$ décrivant ce système comme un déterminant de Slater constitué de fonctions monoélectroniques nommées spin-orbitales. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace ϕ_i (orbitale) dépendant des coordonnées spatiales r_i de l'électron i et d'une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées : $\alpha(S) = 1/2$ et $\beta(S) = (-1/2)$. Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie de la fonction d'onde pour les fermions, il est imposé à la fonction d'onde $\psi(1,2)$ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons : $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$. De plus, le principe de Pauli impose que deux fermions – cas des électrons – décrits par une même fonction spatiale se distinguent par leurs fonctions de spins.

Ainsi, pour un système de deux électrons en interaction, deux configurations sont possibles :

- La partie orbitale de la fonction d'onde totale reste symétrique lors de la permutation des deux électrons imposant une partie de spin antisymétrique soit un couplage antiparallèle des électrons individuels :

$$\psi(1,2) \propto [\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2)] \times [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Le spin total issu de cette configuration est $S = |S_1 - S_2| = 0$ et l'état fondamental du système est un état singulet qualifié d'antiferromagnétique.

- La partie orbitale de la fonction d'onde totale est antisymétrique lors de la permutation des deux électrons imposant une partie de spin symétrique soit un couplage parallèle des électrons individuels :

$$\psi(1,2) \propto [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] \times [\alpha(1)\alpha(2)]$$

Le spin total issu d'une telle configuration sera maximal $S = |S_1 + S_2| = 1$ et l'état fondamental du système est un état triplet qualifié de ferromagnétique.

A partir de ces deux configurations, on définit la constante d'échange J comme la différence d'énergie orbitale entre les états de spin $S = 1$ et $S = 0$:

$$J = E_{\text{triplet}}(\uparrow\uparrow) - E_{\text{singulet}}(\uparrow\downarrow)$$

Le phénomène d'échange fut observé et rationalisé pour la première fois par Heisenberg en 1928. Les travaux de celui-ci ont conduit à la formulation de l'hamiltonien de spin de Heisenberg, Dirac et Van Vleck permettant de décrire un ensemble de moments magnétiques localisés en interaction entre eux tel que : $H = J \cdot \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$. Dans le cas des composés basés sur les métaux de la première série de transition pour lesquels chacun des sites métalliques en présence possède un ou plusieurs électrons non-appariés, l'interaction d'échange est essentiellement médiée par les ligands pontant les sites magnétiques, un fait qu'a notamment réalisé Kramers dans le cadre de ces travaux sur les isolants en physique du solide. Cette idée sera reprise dans les années 1950 par Anderson pour développer la théorie du superéchange. Cette dernière sera étendue au domaine moléculaire dans le cas de composés isolés puis des molécules qui se comportent comme des entités magnétiques. Cet équivalent moléculaire de l'approche théorique de l'état solide menée par Anderson a donné lieu au développement de trois approches différentes pour le calcul de la constante d'échange comme nous le présenterons par la suite [2].

III.1.2. Premiers développements

Par le passé, différentes approches théoriques ont été proposées pour la formulation de l'interaction de superéchange se manifestant au sein de molécules magnétiques.

Ainsi, l'idée selon laquelle les mécanismes de couplage d'échange entre ions paramagnétiques - systèmes à couches ouvertes possédant un ou plusieurs électrons non-appariés - pouvait transiter par des atomes intermédiaires non magnétiques a été évoquée pour la première fois par Kramers en 1934 [3]. Il a proposé une approche impliquant des états excités d'atomes intermédiaires qui résultent du transfert d'électrons d'une orbitale de l'atome intermédiaire vers une orbitale de l'ion paramagnétique. Cela permet ainsi de créer de la covalence au sein du système. Cependant, cette approche introduit un problème de recouvrement des orbitales car elle est développée sur un ensemble d'orbitales non-orthogonales.

Anderson a utilisé l'idée de Kramers comme point de départ [4] pour développer la théorie du superéchange [5,6]. Cette théorie est notamment applicable dans le cas de métaux de transition paramagnétiques. La première étape de cette approche consiste à trouver la fonction d'onde décrivant le centre métallique dans son champ de ligand local en excluant les effets des autres ions métalliques. Ceci est réalisé à l'aide de la résolution des équations de Hartree-Fock pour l'état haut spin du système. Les orbitales monoélectroniques contenant le caractère métallique de la fonction d'onde de l'état haut spin sont alors transformées en un ensemble équivalent de fonctions localisées et orthogonales. La seconde étape consiste à décrire l'interaction des ions magnétiques à l'aide d'un traitement perturbatif afin d'obtenir la différence d'énergie notée J entre les états ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Cette approche a notamment permis d'expliquer de manière qualitative le comportement magnétique de certains composés mais elle échoue malheureusement à reproduire les valeurs expérimentalement mesurées.

Pour un système de deux électrons en interaction et décrits respectivement par les orbitales orthogonales et localisées ϕ_1 et ϕ_2 , la constante d'échange d'Anderson s'écrit comme suit :

$$J = 2j_{12} - \frac{4b_{12}^2}{U} \quad (3.1)$$

Sachant que :

- j_{12} est nommé échange potentiel ou échange direct. Sa contribution à la constante d'échange J est positive et il tend à stabiliser l'état triplet. On le définit comme:

$$j_{12} = \left\langle \phi_1(1)\phi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_1(2)\phi_2(1) \right\rangle \quad (3.2)$$

Dans le cas des complexes de métaux de transition, ce terme provient du recouvrement des orbitales des ions métalliques engagés au sein du complexe et cette interaction décroît donc rapidement en fonction de la distance séparant les ions en question. Cet échange direct est l'interaction magnétique la plus forte rencontrée et elle est à l'origine du ferromagnétisme au sein des complexes de métaux de transition et notamment ceux à base de fer.

- b_{12} est l'intégrale de transfert définie par : $b_{12} = \int \phi_1^* f \phi_2 d\tau$ (3.3)

au sein de laquelle f représente l'opérateur de Fock.

- U est défini en termes d'intégrales coulombiennes par $U = k_{11} - k_{12}$ avec :

$$k_{il} = \left\langle \phi_i(1)\phi_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(1)\phi_l(2) \right\rangle \quad \text{avec } i, l = 1, 2 \quad (3.4)$$

Dans le cas des complexes de métaux de transition, le terme U implique le recouvrement des orbitales des ligands communs aux ions interagissant. Ces ligands peuvent intervenir par le biais d'une polarisation induite de leur distribution électronique ou des liaisons covalentes qu'ils établissent avec les ions comme nous le verrons par la suite dans le cas des composés que nous avons étudiés pour ce travail de thèse.

- Le terme $-\frac{4b_{12}^2}{U}$ va, quant à lui, définir l'échange cinétique ou superéchange. Il est intrinsèquement antiferromagnétique et traduit le gain d'énergie dû à la relaxation de l'orthogonalité des orbitales magnétiques. En effet, selon le principe de Pauli, lorsque deux électrons sont de même spin, leurs parties spatiales doivent être orthogonales entre elles et ne peuvent donc pas présenter de recouvrement. De la même manière, si ces deux électrons sont de spins opposés, leurs parties spatiales peuvent alors se recouvrir entre elles : c'est ce que traduit ainsi le terme d'échange cinétique.

Ce modèle présente le grand avantage de poser des bases purement théoriques à la formulation des interactions d'échange, ce qui n'était pas acquis au vu des développements antérieurs présentés dans la littérature. Cependant, comme nous l'avons précédemment évoqué, il s'avère quasiment impossible d'appliquer cette théorie afin de reproduire des données ou paramètres issus de l'expérience [7,8].

Néanmoins, une rationalisation proposée par Goodenough et Kanamori [9-11] a permis de mettre en place certaines règles qui se sont avérées particulièrement utiles pour les expérimentateurs souhaitant expliquer les propriétés magnétiques de composés basés sur des métaux de transition. Ces auteurs ont ainsi dérivés des règles qualitatives générales visant à interpréter la partie échange cinétique du modèle de Anderson.

Elles peuvent être exprimées comme suit :

- Lorsque les deux ions métalliques engagés au sein d'un même complexe ont les lobes de leurs orbitales magnétiques – ces orbitales contenant les électrons non-appariés – qui pointent dans une même direction de manière à créer une intégrale de recouvrement non négligeable, l'échange est par définition antiferromagnétique.
- Lorsque les orbitales sont arrangées de façon à être en contact supposé mais sans possibilité de recouvrement notable entre elles, l'échange est alors de type ferromagnétique.
- Lorsque l'orbitale magnétique admet un recouvrement conséquent avec une orbitale vide, l'échange est également de type ferromagnétique.

Bien que s'avérant très pratiques, ces règles présentent un caractère purement qualitatif et ne permettent pas un calcul effectif de la constante d'échange.

III.1.3. L'hamiltonien effectif HDVV

Pour décrire les systèmes présentant des interactions magnétiques entre leurs sites métalliques, on fait souvent appel au formalisme d'hamiltonien de spin. Le plus connu et le plus utilisé est sans conteste l'hamiltonien de Heisenberg [12,13], Dirac [14] et Van Vleck [15] - noté HDVV - qui suppose une interaction isotrope des paires magnétiques.

Pour introduire formellement cet hamiltonien, nous allons nous placer dans le cas simple d'un système contenant deux centres magnétiques, notés a et b , au sein duquel se produisent des interactions spin-spin. On suppose que les valences du système considéré sont localisées.

On fait l'hypothèse que l'état fondamental du système est non dégénéré orbitalement et que les niveaux excités sont d'énergie bien supérieure. L'interaction entre ces deux spins peut alors être décrite par l'hamiltonien suivant :

$$H_{ex} = \vec{S}_a \cdot \tilde{J}_{ab} \cdot \vec{S}_b \quad (3.5)$$

\tilde{J}_{ab} est ici un tenseur dyadique – c'est-à-dire un tenseur général – contenant tous les paramètres d'échange adéquats. Des termes supérieurs d'ordre pairs peuvent être ajoutés tandis que les termes d'ordre impairs sont interdits car ils ne donnent pas de représentations totalement symétriques. Tout tenseur de second rang peut être décomposé en un terme symétrique - lui-même séparable en un scalaire et un terme de trace nulle - et en un terme antisymétrique à trace non nulle. Nous avons dès lors :

$$H_{ex} = J_{ab} \cdot \vec{S}_a \cdot \vec{S}_b + \vec{S}_a \cdot \tilde{D}_{ab}^{ex} \cdot \vec{S}_b + \vec{d}_{ab} [\vec{S}_a \times \vec{S}_b] \quad (3.6)$$

Cet hamiltonien se décompose en trois termes distincts :

- Le premier est le terme isotrope associé au scalaire J_{ab} appelé constante d'échange isotrope et caractérisant la force de l'interaction présente entre le sites a et le site b .
- Le second terme est anisotrope et correspond à un tenseur symétrique à trace nulle
- Le troisième et dernier terme est un vecteur polaire caractérisant une interaction antisymétrique au sein du système. Ce terme fut introduit par Dzialoshinski [16] et analysé par Moriya [17]. Nous reviendrons sur l'importance de cette contribution au phénomène d'échange au sein de la section Résultats du manuscrit et nous verrons notamment comment celui-ci influe sur les propriétés magnétiques et spectroscopiques des systèmes étudiés.

Pour la suite de ce chapitre, nous allons nous focaliser sur le premier terme de l'équation 3.6 : il s'agit du terme d'échange isotrope qui est donc à l'origine de l'hamiltonien HDVV. Ce type d'hamiltonien a été proposé pour la première fois par Heisenberg en 1928 pour des spins individuels $\frac{1}{2}$. La notation vectorielle a été introduite par Dirac en 1929 et dans les années soixante, c'est Nesbet [18,19] qui a étendu le modèle à des sites magnétiques de spin quelconque.

Plaçons-nous dans le cas du système précédent contenant les deux sites magnétiques a et b dont les propriétés magnétiques individuelles, avant de les laisser interagir, sont respectivement décrites par les opérateurs de spin électronique \hat{S}_a et \hat{S}_b . S_a et S_b représentent les nombres quantiques de spin électronique associés à ces opérateurs.

Les interactions électrostatiques dont ce système est le siège apportent une contribution à la levée de dégénérescence des différents états qui peut être décrite, en termes d'opérateurs, par l'hamiltonien HDVV suivant :

$$H_{HDVV} = J_{ab} \cdot \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad (3.7)$$

Il est important de signaler que d'autres conventions sont parfois utilisées pour définir cet hamiltonien. Ainsi, selon les conventions de signe adoptées pour J , on peut rencontrer :

$$H_{HDVV} = 2J_{ab} \cdot \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad (3.8)$$

ou encore :

$$H_{HDVV} = -J_{ab} \cdot \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad (3.9)$$

Pour des raisons de commodité, nous avons choisi de travailler avec la première convention d'écriture (équation 3.7) : celle-ci sera donc utilisée pour tout ce qui suivra dans ce manuscrit, qu'il s'agisse des formalismes présentés ou des résultats exposés. Introduisons l'opérateur de spin électronique total $\hat{S} = \hat{S}_a + \hat{S}_b$ et S le nombre quantique de associé pouvant varier par pas entier entre les bornes $|S_a - S_b|$ et $|S_a + S_b|$. Sachant que l'on peut écrire $\hat{S}^2 = (\hat{S}_a + \hat{S}_b)^2 = \hat{S}_a^2 + \hat{S}_b^2 + 2\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b$, l'hamiltonien HDVV prend alors la forme suivante :

$$H_{HDVV} = \frac{J_{ab}}{2} \cdot (\hat{S}^2 - \hat{S}_a^2 - \hat{S}_b^2) \quad (3.10)$$

avec :

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |S, S_a, S_b\rangle &= S(S+1) |S, S_a, S_b\rangle \\ \hat{S}_a^2 |S, S_a, S_b\rangle &= S_a(S_a+1) |S, S_a, S_b\rangle \\ \hat{S}_b^2 |S, S_a, S_b\rangle &= S_b(S_b+1) |S, S_a, S_b\rangle \end{aligned} \quad (3.11)$$

La résolution du déterminant séculaire associée à cet hamiltonien sur la base des kets $|S, S_a, S_b\rangle$ permet d'en déterminer ses valeurs propres

$$\langle S, S_a, S_b | H_{HDVV} | S, S_a, S_b \rangle = [-J_{ab} [S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)] - E] = 0 \quad (3.12)$$

Ce qui nous amène à :

$$E(S, S_a, S_b) = \frac{J_{ab}}{2} \cdot [S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)] \quad (3.13)$$

L'écart d'énergie entre deux états consécutifs de spin $S-1$ et S est par conséquent :

$$E(S) - E(S-1) = J_{ab} \cdot S \quad (3.14)$$

L'écart d'énergie entre les niveaux de spin défini dans l'équation 3.14 est l'intervalle de Landé. Le diagramme en résultant est une échelle d'états de spin qui permet de relier la constante d'échange aux différences d'énergie entre les états de spin. Ainsi, l'hamiltonien H_{HDVV} donne la possibilité de reproduire le spectre énergétique des plus bas niveaux pour un système de deux centres en interaction. Pour le cas de deux spins $\frac{1}{2}$ en interaction, la constante d'échange est égale à la différence d'énergie entre l'état triplet et l'état singulet $E_T - E_S$ comme nous l'avons vu en introduction de ce chapitre. Pour des systèmes comportant plus de deux sites en interaction, l'hamiltonien H_{HDVV} décrit en général correctement les niveaux les plus bas du spectre.

La convention que nous avons adoptée pour ce travail, relative à l'équation (3.9), définit la constante d'échange comme positive dans le cas d'un couplage ferromagnétique et l'état électronique fondamental est alors l'état de spin maximal $S = |S_a + S_b|$. La constante d'échange sera négative dans le cas d'un couplage antiferromagnétique et l'état électronique fondamental sera alors l'état de spin minimal $S = |S_a - S_b|$.

Les interactions se produisant entre des centres magnétiques sont donc d'origine électrostatique comme nous l'avons déjà vu au préalable. L'hamiltonien H_{HDVV} permet de ramener la physique du problème à celle d'un simple couplage des moments cinétiques de spin des sites interagissant. Cette simplification est bien évidemment purement formelle et toute la difficulté est reportée dans le calcul de la constante d'échange. De plus, on notera que ce formalisme n'apporte aucune explication quant à l'origine de ces interactions d'échange. Selon l'approche utilisée, on peut néanmoins distinguer plusieurs contributions à la levée de dégénérescence qu'induisent les interactions électrostatiques au sein d'un système magnétique:

- Une contribution ferromagnétique appelée échange direct provenant essentiellement de la répulsion interélectronique, de signe positif et notée J_{ab}^F . Cette quantité traduit le fait que l'énergie d'interaction interélectronique pour un état physique est d'autant plus faible que les électrons sont corrélés et restent éloignés les uns des autres. L'échange direct est lié à la partie orbitale de la fonction d'onde décrivant l'état du système et trouve son origine dans le postulat de symétrisation de Pauli.
- Une contribution antiferromagnétique appelée superéchange, issue des développements d'Anderson, qui est de signe négatif et on la note J_{ab}^{AF} . Elle est due aux recouvrements des orbitales magnétiques du système en question. Elle fait intervenir des états excités de transfert de charge métal-ligand pontants qui stabilisent l'état de spin minimal par interaction de configuration.

On peut ainsi réécrire la constante d'échange comme la somme de ces deux contributions :

$$J_{ab} = J_{ab}^F + J_{ab}^{AF} \quad (3.15)$$

Au regard de sa grande simplicité, cet hamiltonien modèle H_{HDVV} est largement utilisé aussi bien en chimie pour les composés magnétiques qu'en physique du solide. A partir du spectre énergétique donné par la diagonalisation de l'hamiltonien, plusieurs grandeurs physiques telles que la susceptibilité magnétique peuvent être évaluées en fonction des constantes d'échange. De manière complémentaire, il est également possible de relier directement les constantes d'échange à la structure électronique calculée par une approche théorique. Cet aspect fera l'objet d'un développement tout particulier dans le cadre de ce travail de thèse.

III.1.4. Les différentes approches

Nous allons maintenant nous intéresser aux diverses approches permettant de calculer la constante de couplage isotrope J dans le cas de complexes bimétalliques de la première série de transition pontés par un ou plusieurs ligands diamagnétiques – ne possédant aucun électron non apparié et donc aucune activité magnétique. Ces approches permettent d'établir une expression formelle de la constante d'échange en termes d'énergies d'orbitales moléculaires et/ou d'intégrales de recouvrement entre les centres magnétiques et sont au nombre de trois :

- Approche " Liaison de Valence" ou VB de l'anglais *Valence Bond*
- Approche "Orbitales Moléculaires" ou MO de l'anglais *Molecular Orbital*
- Approche "Symétrie Brisée" ou BS de l'anglais *Broken Symetry*

Avant de développer les principes de base de ces trois interprétations du phénomène d'échange, il est nécessaire d'introduire quelques concepts communs importants.

▪ Concept d'électron actif

Dans le cas des systèmes contenant deux centres paramagnétiques pontés par un ligand diamagnétique, on considérera que l'orbitale du pont est doublement occupée et de plus basse énergie que les orbitales d décrivant les sites métalliques. Par conséquent, elle ne va jouer aucun rôle dans le phénomène d'interaction d'échange.

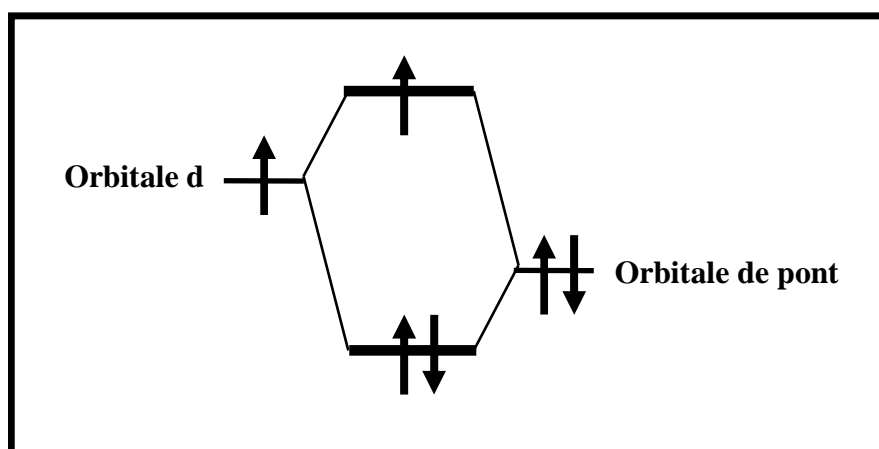


Figure 3.1 : Représentation simplifiée du concept d'électron actif

L'orbitale de pont, peuplée par deux électrons, est donc supposée identique pour tous les états électroniques et sera considérée comme passive lors du calcul de la constante de couplage isotrope J . Cette hypothèse permet ainsi de réduire le problème à deux électrons dits actifs à raison d'un électron célibataire par site métallique. Ainsi, seuls les électrons non appariés seront pris en compte dans le phénomène d'échange.

▪ Concept d'orbitale magnétique

Plaçons-nous dans le cas de deux ions de spins individuels $S_a = S_b = 1/2$ qui interagissent et se trouvent localisés sur les sites A et B. Le système A-X-B étudié, où X est un atome de pont, aura une symétrie de type C_{2v} .

A partir du système A-X-B, nous pouvons considérer des fragments individuels A-X et X-B, l'interaction entre ces deux fragments étant supposée faible. Cette approche est celle adoptée pour une interprétation du phénomène d'échange du point de vue "Liaison de Valence" ou VB de l'anglais *Valence Bond* qui se base sur les orbitales magnétiques $\{\phi_a, \phi_b\}$. Ces orbitales correspondent aux orbitales simplement occupées provenant des calculs effectués sur les fragments A-X et X-B et sont par définition localisées et non-orthogonales. On parle ainsi d'Orbitales Magnétiques Naturelles ou NMOs de l'anglais *Natural Magnetic Orbitals* et on note S_{ab} le recouvrement entre les deux NMOs : $S_{ab} = \langle \phi_a | \phi_b \rangle$.

Lorsque l'on considère maintenant le dimère A-X-B, l'interaction entre les fragments devient effective. Il est alors possible de construire deux Orbitales Moléculaires Simplement Occupées $\{\psi_1, \psi_2\}$ ou SOMOs de l'anglais *Single Occupied Molecular Orbitals* qui sont dérivées des deux NMOs $\{\phi_a, \phi_b\}$ avec : $\psi_{1,2} = (2 + 2S)^{-1/2} (\phi_a \pm \phi_b)$. Les orbitales $\{\psi_1, \psi_2\}$ proviennent du calcul de l'état triplet (figure 3.1) de la molécule A-X-B. Ce sont par définition des orbitales délocalisées et orthogonales dont l'écart énergétique est repéré par Δ .

A partir des SOMOs $\{\psi_1, \psi_2\}$, on va définir les orbitales magnétiques $\{\phi'_a, \phi'_b\}$ qui sont à la base de l'interprétation du phénomène d'échange du point de vue "Orbitales Moléculaires" ou MO de l'anglais *Molecular Orbital*. Ces orbitales magnétiques sont reliées aux Orbitales Moléculaires Simplement Occupées $\{\psi_1, \psi_2\}$ par la relation: $\phi'_{a,b} = 2^{-1/2} (\psi_1 \pm \psi_2)$ et sont donc localisées et orthogonales par construction. Elles correspondent également aux orbitales utilisées par P.W Anderson pour définir le concept de superéchange présenté en introduction de ce chapitre [20].

Entre les différentes orbitales magnétiques, on a ainsi la relation d'équivalence suivante :

$$\psi_{1,2} = 2^{-1/2} (\phi'_a \pm \phi'_b) = (2 + 2S)^{-1/2} (\phi_a \pm \phi_b) \quad (3.16)$$

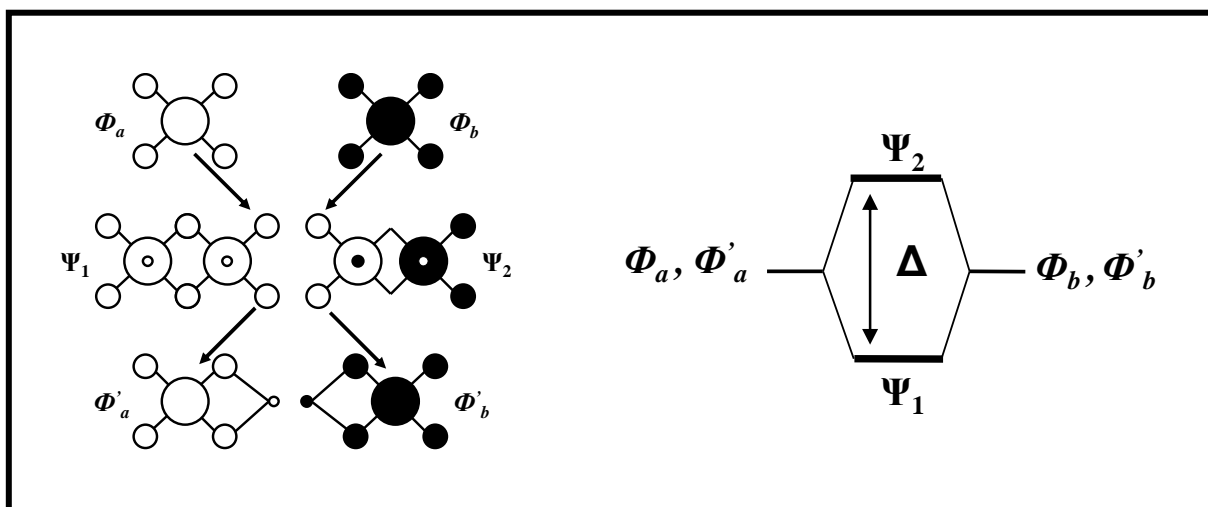


Figure 3.2 : Orbitales magnétiques utilisées pour les approches VB et MO

Chaque électron peut être décrit à l'aide d'une fonction d'espace notée ϕ_i (orbitale) dépendant des coordonnées spatiales r_i de l'électron i qu'il est possible de combiner entre elles pour obtenir les fonctions symétrique et antisymétrique comme suit :

$$\psi_{SYM} = [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) + \phi_2(r_1)\phi_1(r_2)] \text{ et } \psi_{ANTISYM} = [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_2(r_1)\phi_1(r_2)] \quad (3.17)$$

Ces fonctions nous permettent de définir les états singulet et triplet.

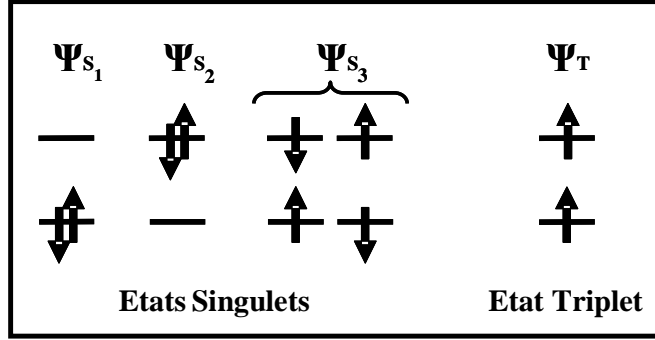


Figure 3.3 : Configurations électroniques d'un système de deux électrons en interaction

A partir de deux niveaux, il est possible d'écrire une fonction triplet et quatre fonctions singulets. Parmi les fonctions singulets que l'on peut construire, les deux fonctions notées $\{\psi_{s1}, \psi_{s2}\}$ sont dites ioniques tandis que les deux autres fonctions notées $\{\psi_{s3}\}$ sont dites covalentes et dégénérées entre elles :

$$\psi_{s1} = |\phi_1^\alpha \phi_1^\beta| \quad \psi_{s2} = |\phi_2^\alpha \phi_2^\beta| \quad \psi_{s3} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\phi_1^\alpha \phi_2^\beta| + |\phi_1^\beta \phi_2^\alpha| \} \text{ et } \psi_T = |\phi_1^\alpha \phi_2^\alpha| \quad (3.18)$$

- Hamiltonien électronique d'un système simple

Plaçons-nous dans le cas d'un système de deux électrons en interaction.

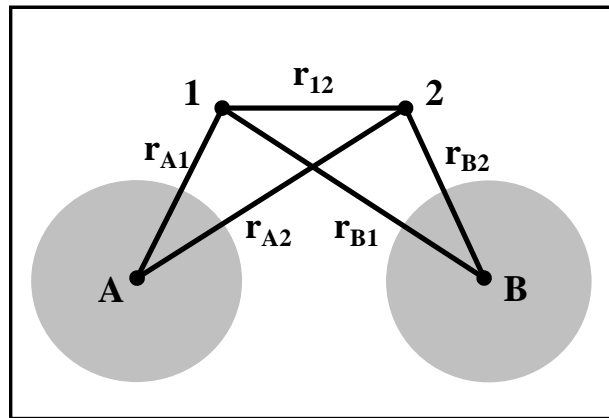


Figure 3.4 : Système de deux électrons en interaction

L'hamiltonien permettant de décrire le système à deux électrons est de la forme :

$$H_e = \frac{1}{2} \nabla_1^2 + \frac{1}{2} \nabla_2^2 + \frac{Z}{r_{1A}} + \frac{Z}{r_{2A}} \left[\frac{Z}{r_{2B}} \right] + \left[\frac{1}{r_{12}} + \frac{Z}{r_{1B}} \right] \quad (3.19)$$

A partir de l'hamiltonien H_e , il est possible de regrouper certaines contributions au sein d'un hamiltonien d'interaction noté H_{int} . Celui-ci correspond à un terme de perturbation dont la forme dépend du type d'approche adoptée : *Valence Bond* ou *Molecular Orbital*.

A partir de là, nous pouvons formuler de façon très générale la contribution ferromagnétique à la constante d'échange isotrope comme :

$$j = \langle \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) | H_{int} | \phi_2(r_1) \phi_1(r_2) \rangle \quad (3.20)$$

III.1.4.i L'approche "Liaison de Valence"

Cette approche a été développée par Briat et Kahn [21,22] sur la base des Orbitales Magnétiques Naturelles ou NMOs que l'on notera ici $\{\phi_a^{VB}, \phi_b^{VB}\}$ dont on rappelle qu'elles sont localisées et non orthogonales.

Le système considéré est constitué de deux ions paramagnétiques en interaction et l'hamiltonien électronique du problème s'écrit ici dans l'approximation d'Heitler-London [23]. La répulsion électronique est supposée être une contribution majeure et on considère que les électrons relatifs aux ions magnétiques sont suffisamment corrélés pour être localisés de part et d'autre sur les monomères A(-X) et (X-)B.

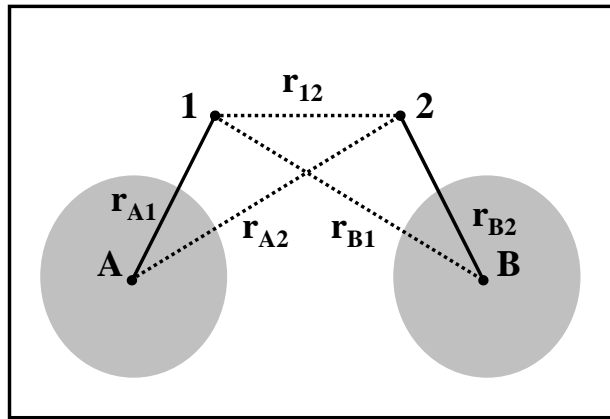


Figure 3.5 : Système considéré pour l'approche VB

L'hamiltonien H_e se regroupe sous la forme de trois contributions :

$$H_e = H_A + H_B + H_{AB} = \left[\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \frac{Z}{r_{1A}} \right] + \left[\frac{1}{2} \nabla_2^2 + \frac{Z}{r_{2B}} \right] + \left[\frac{1}{r_{12}} + \frac{Z}{r_{2A}} + \frac{Z}{r_{1B}} \right] \quad (3.21)$$

où H_A et H_B sont les hamiltoniens monoélectroniques pour chacun des deux électrons magnétiques relatifs aux fragments A et B. On définit H_{AB} l'hamiltonien d'interaction des deux fragments A et B comme terme de perturbation H_{int} .

En première approximation, les orbitales magnétiques $\{\phi_a^{VB}, \phi_b^{VB}\}$ sont solutions de :

$$\begin{cases} H_a \phi_a^{VB}(r_1) = E_a \phi_a^{VB}(r_1) \\ H_b \phi_b^{VB}(r_2) = E_b \phi_b^{VB}(r_2) \end{cases} \quad \text{avec : } S_{ab} = \langle \phi_a^{VB} | \phi_b^{VB} \rangle \quad (3.22)$$

La contribution ferromagnétique à la constante d'échange s'écrit alors :

$$j_F^{VB} = \langle \phi_a^{VB}(r_1) \phi_b^{VB}(r_2) | H_{AB} | \phi_b^{VB}(r_1) \phi_a^{VB}(r_2) \rangle = 2(j^{VB} - k.S_{ab}^2) \quad (3.23)$$

$$\text{avec : } \begin{cases} j^{VB} = \langle \phi_a^{VB}(r_1) \phi_b^{VB}(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_a^{VB}(r_2) \phi_b^{VB}(r_1) \rangle \\ -k.S_{ab}^2 = \langle \phi_a^{VB}(r_1) \phi_b^{VB}(r_2) | \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2A}} | \phi_a^{VB}(r_2) \phi_b^{VB}(r_1) \rangle \end{cases} \quad (3.24)$$

De manière générale, le terme de recouvrement S_{ab} est négligeable devant le terme d'échange j^{VB} ce qui permet de réécrire la contribution ferromagnétique comme : $j_F^{VB} \approx 2.j^{VB}$

La contribution antiferromagnétique à la constante d'échange provient quant à elle des autres termes H_A et H_B constituant l'hamiltonien H_e et s'écrit :

$$j_{AF}^{VB} = -2\Delta.S_{ab} \quad (3.25)$$

avec S_{ab} et Δ les paramètres de recouvrement et d'écart énergétique que l'on a précédemment définis en introduction de ce paragraphe. Il est à noter que ces deux derniers paramètres sont proportionnels ($\Delta \approx S_{ab}$) ce qui permet de réécrire la contribution antiferromagnétique comme $j_{AF}^{VB} \propto S_{ab}^2$.

La constante d'échange isotrope du point de vue de l'approche *Valence Bond* s'écrit [20] :

$$J_{ab}^{VB} = j_F^{VB} + j_{AF}^{VB} \approx 2.j^{VB} - 2\Delta S_{ab} \quad (3.26)$$

III.1.4.ii L'approche "Orbitale Moléculaire"

Cette approche a été développée par Hay, Thibault et Hoffman [24] sur la base des orbitales magnétiques que l'on notera ici $\{\phi_a^{MO}, \phi_b^{MO}\}$ que l'on rappelle être localisées et orthogonales.

Dans l'approximation *Molecular Orbital*, on suppose que l'influence de la répulsion électronique dans la détermination du mouvement individuel des électrons est secondaire. Elle est ainsi traitée comme une perturbation et est calculée comme une correction après que le mouvement non-perturbé de chaque électron aura été déterminé.

Considérons de nouveau le système constitué de deux ions paramagnétiques en interaction :

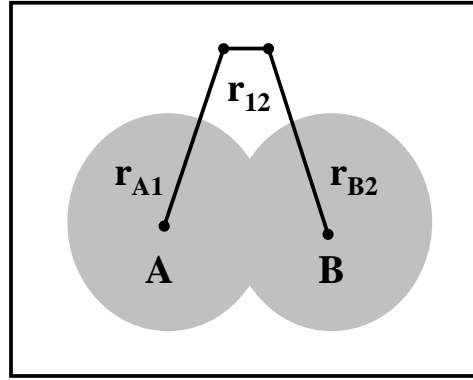


Figure 3.6 : Système considéré pour l'approche MO

En privilégiant l'aspect moléculaire et délocalisé du problème considéré, on écrit l'hamiltonien H_e sous la forme de trois contributions comme suit :

$$H_e = H_1 + H_2 + H_{12} = \left[\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \frac{Z}{r_{1A}} + \frac{Z}{r_{1B}} \right] + \left[\frac{1}{2} \nabla_2^2 + \frac{Z}{r_{2A}} + \frac{Z}{r_{2B}} \right] + \left[\frac{1}{r_{12}} \right] \quad (3.27)$$

où H_1 et H_2 sont les hamiltoniens monoélectroniques pour chacun des deux électrons magnétiques relatifs aux fragments A et B. On définit H_{12} l'hamiltonien d'interaction des deux fragments A et B comme terme de perturbation H_{int} .

En première approximation, les orbitales magnétiques $\{\phi_a^{MO}, \phi_b^{MO}\}$ sont solutions de :

$$\begin{cases} H_1 \psi_1(r_1) = E_1 \psi_1(r_1) \\ H_2 \psi_2(r_2) = E_2 \psi_2(r_2) \end{cases} \quad \text{avec: } \Delta = E_1 - E_2 \quad (3.28)$$

On transforme ensuite les deux SOMOs de départ pour obtenir les orbitales magnétiques $\{\phi_a^{MO}, \phi_b^{MO}\}$ utilisées dans une approche de type MO, afin de définir les différentes contributions à la constante d'échange.

La contribution ferromagnétique à la constante d'échange s'écrit alors :

$$j_F^{MO} = 2j^{MO} \text{ avec: } j^{MO} = \left\langle \phi_a^{MO}(r_1) \phi_b^{MO}(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_b^{MO}(r_1) \phi_a^{MO}(r_2) \right\rangle \quad (3.29)$$

La contribution antiferromagnétique à la constante d'échange provient notamment d'un terme de répulsion électronique issu des intégrales coulombiennes comme suit [2] :

$$U = k_{aa} - k_{ab} \text{ avec: } k_{il} = \left\langle \phi_i^{MO}(r_1) \phi_l^{MO}(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i^{MO}(r_1) \phi_l^{MO}(r_2) \right\rangle \quad (3.30)$$

Le terme U correspond à une énergie de transfert de charge entre la configuration covalente A-X-B et les configurations ioniques A⁻-X-B⁺ / A⁺-X-B⁻ permettant de décrire l'état singulet :

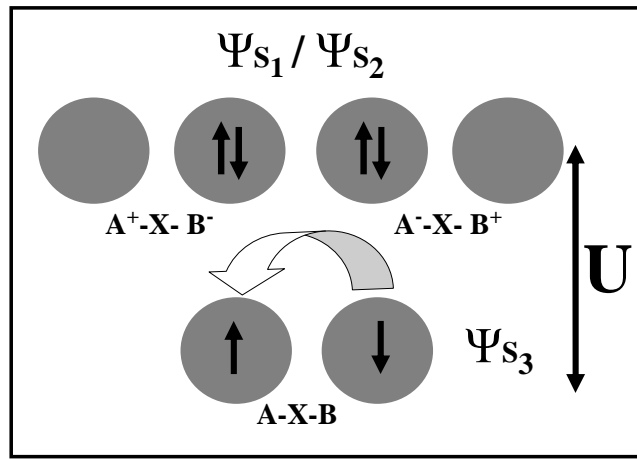


Figure 3.7 : Représentation simplifiée du terme de répulsion électronique U

Elle se formule donc comme :

$$j_{AF}^{MO} = -\frac{\Delta^2}{U} \quad (3.31)$$

La constante d'échange isotrope du point de vue de l'approche *Molecular Orbital* s'écrit [20]:

$$J_{ab}^{MO} = j_F^{MO} + j_{AF}^{MO} = 2j^{MO} - \frac{\Delta^2}{U} \quad (3.32)$$

III.1.4.iii L'approche "Symétrie Brisée"

Noodleman et ses collaborateurs [25] ont développé l'approche de la symétrie brisée notée BS de l'anglais *Broken Symmetry* dans le but d'unifier les deux visions précédentes de l'interprétation du phénomène d'échange : le point de vue *Valence Bond* et le point de vue *Molecular Orbital*.

L'approche *Broken Symmetry* est une méthode alternative qui utilise un formalisme monodéterminantal et se base sur le calcul d'un état fictif appelé état de symétrie brisée. La symétrie spatiale est brisée dans la mesure où on lève la contrainte qui impose aux orbitales moléculaires d'être fonctions propres des représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule. La symétrie de spin est elle aussi levée par l'utilisation du calcul non restreint ce qui va localiser les densités de spin α et β de manière différente dans l'espace, cette différence étant elle-même déterminée par une procédure auto-cohérente. Cette définition même de l'état de symétrie brisée va permettre de s'affranchir d'un problème fréquemment rencontré au sein de systèmes couplés magnétiquement : la contamination de spin d'un état par les états ayant un spin plus élevé [26].

Considérons de nouveau le système constitué de deux ions paramagnétiques en interaction possédant chacun un électron non-apparié :

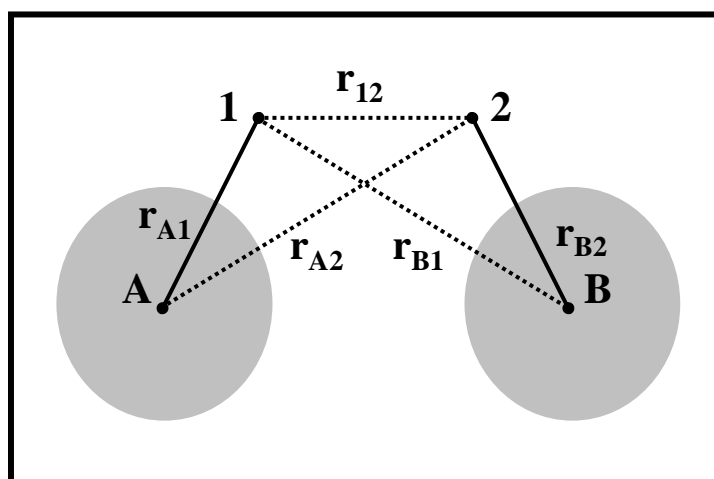


Figure 3.8 : Système considéré pour l'approche BS

L'état de symétrie brisée se construit comme un état de spin mixte et s'exprime en terme de produit de fonctions associées aux monomères A-X et X-B. En d'autres termes, on peut écrire l'état de symétrie brisée comme le produit des fonctions de spin des deux Orbitales Magnétiques Naturelles $\{\phi_a^{VB}, \phi_b^{VB}\}$ comme suit:

$$\phi_{BS}(r_1, r_2) = \phi_a^{VB}(r_1) \phi_b^{VB}(r_2) \quad (3.33)$$

Soit les fonctions d'onde de Heiler-London (*Valence Bond*) du singulet S et du triplet T exprimées en termes de NMOs $\{\phi_a^{VB}, \phi_b^{VB}\}$ comme suit :

$$\begin{cases} \psi_S(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2(I + S_{ab}^2)}} [\phi_a^{VB}(r_1)\phi_b^{VB}(r_2) + \phi_b^{VB}(r_1)\phi_a^{VB}(r_2)] \\ \psi_T(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2(I - S_{ab}^2)}} [\phi_a^{VB}(r_1)\phi_b^{VB}(r_2) - \phi_b^{VB}(r_1)\phi_a^{VB}(r_2)] \end{cases} \quad (3.34)$$

La fonction d'onde de l'état de symétrie brisée peut alors s'écrire comme une combinaison linéaire de ces deux états singulet S et triplet T tel que :

$$\phi_{BS}(r_1, r_2) = \sqrt{\frac{I + S_{ab}^2}{2}} \cdot \psi_S(r_1, r_2) + \sqrt{\frac{I - S_{ab}^2}{2}} \cdot \psi_T(r_1, r_2) \quad (3.35)$$

Les fonctions $\psi_{S,T}(r_1, r_2)$ ayant des fonctions de spins orthogonales, nous pouvons écrire l'énergie de l'état de symétrie brisée comme suit :

$$E_{BS} = \frac{I + S_{ab}^2}{2} E_S + \frac{I - S_{ab}^2}{2} E_T \quad (3.36)$$

Ce qui donne dès lors la formulation suivante à la constante d'échange isotrope J [27] :

$$J = E_T - E_S = 2 \cdot \frac{E_T - E_{BS}}{I + S_{ab}^2} \quad (3.37)$$

Deux cas limites du recouvrement S_{ab} peuvent être considérés :

- Cas du recouvrement minimum

$$S_{ab} \approx 0 \Rightarrow E_{BS} = \frac{E_T + E_S}{2} \Leftrightarrow J = 2 \cdot (E_T - E_{BS}) \Rightarrow \text{Limite localisée}$$

- Cas du recouvrement maximum

$$S_{ab} \approx 1 \Rightarrow E_{BS} = E_S \Leftrightarrow J = E_T - E_{BS} \Rightarrow \text{Limite délocalisée}$$

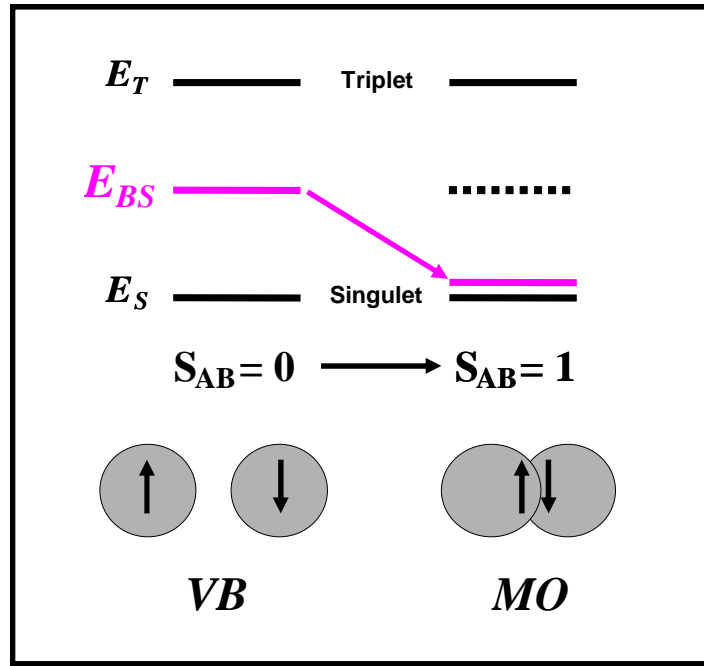


Figure 3.9: Illustration des deux cas limites de recouvrement

Plaçons-nous dans un cadre *Valence Bond* pour la limite de recouvrement faible $S_{ab}^2 \ll 1$ et considérons de nouveau le cas du système constitué deux ions paramagnétiques en interaction possédant chacun un électron non-apparié tel que $S_1 = S_2 = 1/2$. On définit S le spin total du système prenant des valeurs comprises entre les deux limites $|S_1 - S_2| = 0$ et $|S_1 + S_2| = 1$ définissant les états singulets et triplet. A partir de l'équation 3.35, on écrit l'état de symétrie brisée comme :

$$\phi_{BS}(r_1, r_2) = \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \psi_s(r_1, r_2) + \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \psi_T(r_1, r_2) \quad (3.38)$$

De manière générale, la méthode de la symétrie brisée permet ainsi d'unifier à la fois le modèle Valence Bond basé des orbitales non-orthogonales et le point de vue de la théorie des Orbitales Moléculaires dans le cas de faibles recouvrements. En d'autres termes, les deux orbitales magnétiques sont localisées dans l'espace et interagissent de façon à produire un état de spin mixte dit de symétrie brisée pour lequel la symétrie spatiale sera plus basse que celle de l'état de spin pur singulet. Il s'agit donc d'un artifice de calcul applicable au cas de systèmes moléculaires à couches ouvertes pour lesquels les densités de spin α et β pourront être localisées sur différents sites magnétiques. .

Ainsi, l'état de symétrie brisée n'est pas un état de spin pur – il n'est pas fonction propre de l'opérateur \hat{S}^2 mais on peut le voir comme une projection de spin approchée permettant d'estimer l'énergie d'un état propre de spin pur à partir de l'énergie de deux déterminants de Slater. Dans la pratique, lorsque l'on s'intéresse au cas de systèmes dimériques, les états de spin pur sont généralement multiconfigurationnels et leur énergie est difficilement calculable. L'état de symétrie brisée offrira une bonne alternative à cette limitation dans la mesure où il s'agit d'un état monodéterminantal que l'on peut aisément calculer, par exemple, grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Il est possible de présenter une formulation simple de la constante d'échange isotrope J dans le cadre d'une approche *Broken Symetry* comme nous l'avons fait précédemment dans le cadre des approximations *Valence Bond* et *Molecular Orbital*. La contribution ferromagnétique à la constante d'échange s'écrit alors :

$$j_F^{BS} \approx j_F^{MO} = 2j^{MO} \quad \text{avec :} \quad j^{MO} = \left\langle \phi_a^{MO}(r_1) \phi_b^{MO}(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_b^{MO}(r_1) \phi_a^{MO}(r_2) \right\rangle \quad (3.39)$$

La contribution antiferromagnétique à la constante d'échange provient notamment du terme de répulsion électronique issu des intégrales coulombiennes analogues à l'équation 3.30 et prend la forme suivante :

$$j_{AF}^{BS} = -U \cdot S_{ab}^2 \quad (3.40)$$

Une telle dépendance en S_{ab}^2 de la partie antiferromagnétique a pu être vérifiée lors de divers travaux basés sur la méthode de la symétrie brisée [28,29]. Ainsi, la constante d'échange isotrope du point de vue de l'approche *Broken Symetry* est [20]:

$$J_{ab}^{BS} = j_F^{BS} + j_{AF}^{BS} = 2j^{MO} - U \cdot S_{ab}^2 \quad (3.41)$$

L'équation 3.41 nous amène naturellement à établir une comparaison entre les différentes expressions de la constante d'échange isotrope J que nous avons obtenues dans le cadre des approches *Valence Bond*, *Molecular Orbital* et *Broken Symetry* :

$$\begin{aligned} (a) \quad J_{ab}^{VB} &= j_F^{VB} + j_{AF}^{VB} \approx 2j^{VB} - 2\Delta S_{ab} \\ (b) \quad J_{ab}^{MO} &= j_F^{MO} + j_{AF}^{MO} \approx 2j^{MO} - \frac{\Delta^2}{U} \\ (c) \quad J_{ab}^{BS} &= j_F^{BS} + j_{AF}^{BS} \approx 2j^{MO} - U \cdot S_{ab}^2 \end{aligned} \quad (3.42)$$

Comparons deux à deux les contributions antiferromagnétiques de ces trois équations :

$$\begin{aligned} (a) \text{ et } (b) &\rightarrow \Delta \approx 2U \cdot S_{ab} \\ (a) \text{ et } (c) &\rightarrow \Delta \approx U \cdot S_{ab} / 2 \\ (b) \text{ et } (c) &\rightarrow \Delta \approx U \cdot S_{ab} \end{aligned} \quad (3.43)$$

On peut donc observer que l'on a une incompatibilité mutuelle entre ces trois expressions. Les raisons d'un tel désaccord et leur correction ne font pas l'objet du présent travail de thèse. Néanmoins, un premier élément de réponse consiste à réexprimer les trois expressions (a,b,c) de l'équation 3.42 avec un même terme ferromagnétique j^{MO} [20] :

$$\begin{aligned} (a) \quad J_{ab}^{VB} &= j_F^{VB} + j_{AF}^{VB} \approx 2j^{MO} - \Delta S_{ab} \\ (b) \quad J_{ab}^{MO} &= j_F^{MO} + j_{AF}^{MO} \approx 2j^{MO} - \frac{\Delta^2}{U} \\ (c) \quad J_{ab}^{BS} &= j_F^{BS} + j_{AF}^{BS} \approx 2j^{MO} - U \cdot S_{ab}^2 \end{aligned} \quad (3.44)$$

Dans un tel contexte, la relation $\Delta \approx U \cdot S_{ab}$ s'appliquera alors aux trois comparaisons successives {(a) et (b)}, {(a) et (c)}, {(b) et (c)}.

Il est possible de formuler la constante d'échange de manière alternative à celle présentée dans l'équation 3.41. Pour cela, on va se placer dans le cadre d'une approche de projection de spin et considérer le cas du système dimérique contenant deux centres métalliques notés a et b . Nous retrouvons ainsi l'hamiltonien HDVV issu de l'équation 3.7 pour lequel nous avons introduit S_a et S_b les nombres quantiques de spin électronique associés à chaque site magnétique et S le nombre quantique de spin électronique total variant par pas entier entre les bornes $|S_a - S_b|$ et $|S_a + S_b|$. Nous définissons également M_a et M_b les nombres quantiques des moments de spin de chacun des sites considérés et M le nombre quantique associé au moment de spin total prenant des valeurs comprises entre $|M_a - M_b|$ et $|M_a + M_b|$.

L'état de spin pur défini par le ket $|S, M\rangle$ est relié aux états de spin des 2 monomères définis par les kets $|S_a, M_a\rangle, |S_b, M_b\rangle$ [30] par :

$$\begin{aligned} |S, M\rangle &= \sum_{\{M_{a,b}\}} C_{M, M_a, M_b}^{S, S_a, S_b} \cdot |BS(M, M_a, M_b)\rangle \\ |BS(M, M_a, M_b)\rangle &= \sum_S C_{M, M_a, M_b}^{S, S_a, S_b} \cdot |S, M\rangle \end{aligned} \quad (3.45)$$

où $C_{M, M_a, M_b}^{S, S_a, S_b}$ représente les coefficients de Clebsch-Jordan appropriés au problème considéré.

On peut ainsi écrire de manière simplifiée :

$$\begin{aligned} |BS(M, M_a, M_b)\rangle &= |S_a, M_a\rangle \cdot |S_b, M_b\rangle \\ M_a + M_b &= M \end{aligned} \quad (3.46)$$

Les états de symétrie brisée sont donc définis comme produits des états de spin des deux monomères $|S_a, M_a\rangle, |S_b, M_b\rangle$ et on impose à la somme des moments de spin de chaque monomère de correspondre au moment de spin total du système étudié. Nous pouvons ainsi réécrire l'état de spin pur défini en 3.45 comme :

$$|S, M\rangle = \sum_{\{M_{a,b}\}} C_{M, M_a, M_b}^{S, S_a, S_b} \cdot |S_a, M_a\rangle \cdot |S_b, M_b\rangle \quad (3.47)$$

Pour accéder aux énergies des états de symétrie brisée, nous considérons le système étudié du point de vue de l'hamiltonien électronique H_e défini en 3.19 :

$$E_{BS(M, M_a, M_b)} = \sum_S C_{M, M_a, M_b}^{S, S_a, S_b} \cdot \langle S, S_a, S_b | H_e | S, S_a, S_b \rangle \quad (3.48)$$

Les énergies de ces états correspondent ainsi à des moyennes barycentriques des énergies des états de spin pur dont les poids sont les coefficients appropriés de Clebsch-Jordan. Si l'on place maintenant du point de vue de l'hamiltonien phénoménologique HDVV, ces énergies se réécrivent comme suit :

$$E_{BS(M, M_a, M_b)} = \sum_S \left(C_{M, M_a, M_b}^{S, S_a, S_b} \right)^2 \cdot \frac{J}{2} \cdot S(S+1) \quad (3.49)$$

Cette définition permet ainsi de définir l'échelle magnétique de spin de Heisenberg permettant de classer les énergies de ces différents états de spin pur repérés par les kets $|S, M\rangle$.

Au final, dans le cadre d'une approche de projection de spin, nous pouvons donner la formulation suivante à la constante d'échange isotrope J [31]:

$$J = \frac{E_{HS} - E_{BS}}{2 \cdot S_a \cdot S_b} \quad (3.50)$$

où E_{HS} est l'état de haut spin défini par le nombre quantique $S = |S_a + S_b|$. Dans le cadre d'une approche dite "sans projection de spin", l'état de symétrie brisée est supposé être à même énergie que l'état de spin minimal du système défini par $S = |S_a - S_b|$. Par ailleurs, pour la limite de recouvrement faible $S_{ab}^2 \ll 1$ et avec $S_a = S_b = 1/2$, on retrouvera l'équation 3.37.

La constante d'échange isotrope J est de nouveau fonction des énergies associées aux états de haut spin et de symétrie brisée tel que [32] :

$$J = \frac{E_{HS} - E_{BS}}{2 \cdot S_a \cdot S_b + S_b} \quad \text{avec } S_a > S_b \quad (3.51)$$

De manière générale, quelque soit le mode de projection, on suppose toujours un cadre *Valence Bond* dans une limite de recouvrement faible et des valences localisées : les deux centres métalliques sont considérés comme des monomères en faible interaction ce qui permet donc de parler de monomère au sein du dimère.

Au final, la méthode de symétrie brisée avec projection de spin est celle que nous avons adoptée pour l'intégralité de ce travail de thèse et notamment dans le cadre de notre étude théorique à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité des propriétés magnétiques de dimères fer-soufre.

Application à l'ion de Fer au sein d'un dimère fer soufre

Au sein de ces dimères, deux principaux états redox sont fréquemment rencontrés : l'état oxydé [$\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$] et l'état réduit [$\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$]. Pour ces composés, l'interaction d'échange sera médiée par les orbitales de ligands pontants de type $\mu\text{-S}$ et de manière générale, la constante d'échange isotrope J sera fonction du degré d'oxydation des ions de fer présents au sein des dimères, ce qui se traduit par la classification suivante :

$$0 < |J[\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}]| < |J[\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}]| < |J[\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}]|$$

Ce résultat peut qualitativement être expliqué en termes de "chemin(s) d'échange". En effet, l'ion ferrique Fe^{3+} possède cinq électrons célibataires contre seulement quatre pour ce qui est de l'ion ferreux Fe^{2+} . Ainsi, les recouvrements entre orbitales magnétiques seront a priori plus nombreux dans le premier cas que dans le second cas. En réduisant le nombre de spins célibataires sur les ions de fer, on réduira également le nombre de chemins d'échange possibles. Ainsi pour l'entité $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ avec cinq électrons non-appariés pour chacun des ions, on aura 25 chemins d'échange possibles tandis que pour l'entité $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ avec quatre électrons non-appariés pour chacun des ions, on aura 16 chemins d'échange possibles. A partir de ce constat, on comprend aisément que la répulsion électrostatique sera plus faible entre deux ions Fe^{2+} qu'entre deux ions Fe^{3+} et dans une gamme intermédiaire pour ce qui est de l'entité $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ ce qui explique dès lors les ordres de grandeur relatifs des constantes d'échange associés aux dimères contenant deux ions de fer à degrés d'oxydation variable.

▪ *L'état oxydé*

Le dimère contient deux ions ferrique Fe^{3+} qui sont en configuration haut spin tel que le spin local de chacun des ions métalliques soit maximal : $S_a = S_b = 5/2$. Ces deux ions peuvent être couplés entre eux de manière à générer un spin total variant deux bornes limites : $S = 5$ et $S = 0$ permettant ainsi de définir l'échelle magnétique de spin de Heisenberg comme le montre la figure 3.10 [33,34].

D'un point de vue formel, à l'état de spin pur total $S = 5$ correspond un moment de spin total $M = 5$ et un seul ket $|5,5\rangle$. Il peut être décrit par un seul déterminant de Slater et est donc monodéterminantal. Nous pourrions aisément le calculer à l'aide de l'outil DFT. L'énergie de cet état qualifié de haut spin est :

$$E_{HS(5,5/2,5/2)} = \frac{J}{2} \cdot S(S+1) = 15J$$

Il en va tout autrement de l'état de spin pur $S = 0$. Celui-ci est associé au moment de spin total $M = 0$ et n'est pas un état monodéterminantal. Nous allons donc devoir recourir à une approche *Broken Symetry* afin de décrire cet état à l'aide d'un calcul DFT; l'état de symétrie brisée étant par définition un état monodéterminantal.

Comme nous l'avons présenté dans l'équation 3.46, les états de spin pur $|S, M\rangle$ peuvent être écrits comme des combinaison linéaire des états de symétrie brisée associés aux kets $|BS(M, M_a, M_b)\rangle = |S_a, M_a\rangle |S_b, M_b\rangle$. Pour l'ensemble des états de spin pur associés à un moment de spin total $M = 0$ et avec $M_{a,b}$ variant entre $+5/2$ et $-5/2$ par pas entier, nous pouvons écrire la matrice suivante :

$$\begin{bmatrix} |5,0\rangle \\ |4,0\rangle \\ |3,0\rangle \\ |2,0\rangle \\ |1,0\rangle \\ |0,0\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{252}} & \frac{5}{\sqrt{252}} & \frac{5}{\sqrt{63}} & \frac{5}{\sqrt{63}} & \frac{5}{\sqrt{252}} & \frac{1}{\sqrt{252}} \\ \frac{1}{\sqrt{28}} & \frac{3}{\sqrt{28}} & \frac{1}{\sqrt{7}} & -\frac{1}{\sqrt{7}} & -\frac{3}{\sqrt{28}} & -\frac{1}{\sqrt{28}} \\ \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{36}} & \frac{7}{\sqrt{180}} & -\frac{2}{\sqrt{45}} & -\frac{2}{\sqrt{45}} & -\frac{7}{\sqrt{180}} & \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{36}} \\ \frac{\sqrt{25}}{\sqrt{84}} & \frac{\sqrt{1}}{\sqrt{84}} & -\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{21}} & \frac{\sqrt{4}}{\sqrt{21}} & -\frac{\sqrt{1}}{\sqrt{84}} & -\frac{\sqrt{25}}{\sqrt{84}} \\ \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{14}} & -\frac{\sqrt{9}}{\sqrt{70}} & \frac{\sqrt{1}}{\sqrt{70}} & \frac{\sqrt{1}}{\sqrt{70}} & -\frac{\sqrt{9}}{\sqrt{70}} & \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{14}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} |5/2,5/2\rangle |5/2,-5/2\rangle \\ |5/2,3/2\rangle |5/2,-3/2\rangle \\ |5/2,1/2\rangle |5/2,-1/2\rangle \\ |5/2,-1/2\rangle |5/2,1/2\rangle \\ |5/2,-3/2\rangle |5/2,3/2\rangle \\ |5/2,-5/2\rangle |5/2,5/2\rangle \end{bmatrix}$$

Pour l'état de spin pur $S = 0$ qui nous intéresse, nous savons que celui-ci est issu d'un couplage antiparallèle des spins locaux de chaque ion de fer. Pour cette raison, nous allons nous focaliser sur l'état de symétrie brisée pour lequel nous avons $M = M_a + M_b = 0$ avec $M_a = 5/2$ et $M_b = -5/2$. Nous obtenons donc :

$$|5/2, 5/2\rangle |5/2, -5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{252}} |5, 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{28}} |4, 0\rangle + \sqrt{\frac{5}{36}} |3, 0\rangle + \sqrt{\frac{25}{84}} |2, 0\rangle + \sqrt{\frac{5}{14}} |1, 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |0, 0\rangle$$

L'énergie de cet état de symétrie brisée définie par l'équation 3.45 nous donne :

$$E_{BS(0,5/2,-5/2)} = \sum_S (C_{0,5/2,-5/2}^{0,5/2,5/2})^2 \cdot \frac{J}{2} \cdot S \cdot (S+1)$$

$$E_{BS(0,5/2,-5/2)} = \frac{J}{2} \cdot \left[\frac{1}{252} \cdot 30 + \frac{1}{28} \cdot 20 + \frac{5}{36} \cdot 12 + \frac{25}{84} \cdot 6 + \frac{5}{14} \cdot 2 \right] = 2,5 \cdot J$$

A partir de la différence d'énergie entre les deux états auxquels nous accèderons à l'aide de calculs DFT – les état de haut spin et de symétrie brisée présentés ci-dessus, on pourra évaluer la constante d'échange isotrope de Heisenberg dans l'état oxydé (voir équation 3.50) comme suit :

$$J_{Heis(ox)} = \frac{E_{HS} - E_{BS}}{12,5}$$

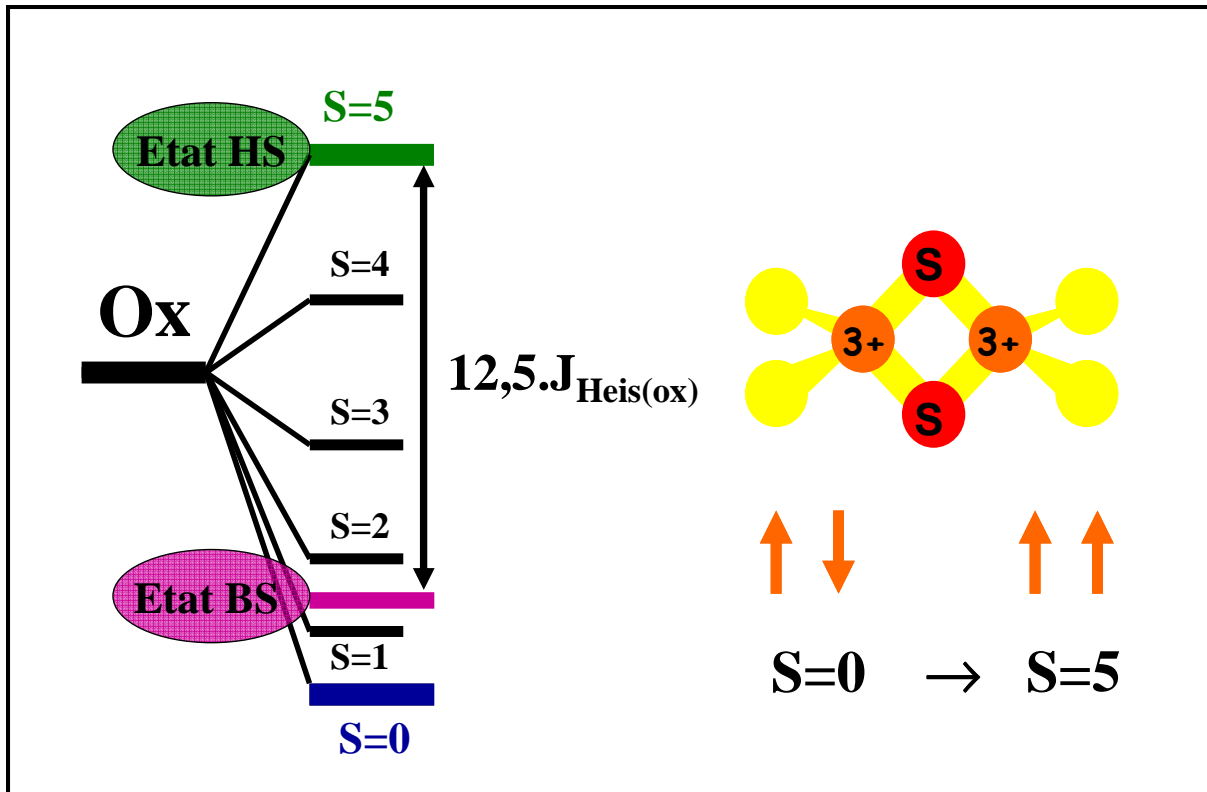


Figure 3.10 : Echelle magnétique de spin : cas d'un dimère de fer dans l'état oxydé

▪ *L'état réduit*

Le dimère contient deux ions de fer dont les degrés d'oxydation sont différents : un ion ferrique Fe^{3+} et un ion ferreux Fe^{2+} . On qualifie cet état de valence mixte et de nouveau, les deux ions de fer seront en configuration haut spin tel que : $S_a = 5/2$ et $S_b = 2$. Ces deux ions peuvent être couplés entre eux de manière à générer un spin total variant entre deux bornes limites : $S = 9/2$ et $S = 1/2$. Ceci permet de définir l'échelle magnétique de spin de Heisenberg comme le montre la figure 3.11 [34,35].

D'un point de vue formel, à l'état de spin pur total $S = 9/2$ correspond un moment de spin total $M = 9/2$ et un seul ket $|9/2, 9/2\rangle$. Il peut être décrit par un seul déterminant de Slater et est donc monodéterminantal. Nous pourrions aisément le calculer à l'aide de l'outil DFT. L'énergie de cet état qualifié de haut spin est :

$$E_{HS(5,5/2,5/2)} = \frac{J}{2} \cdot S(S+1) = \frac{99}{8} \cdot J$$

Il en est tout autre en ce qui concerne l'état de spin pur $S = 1/2$. Celui-ci est associé au moment de spin total $M = 1/2$ et n'est pas un état monodéterminantal. Nous allons donc devoir recourir de nouveau à une approche *Broken Symetry* afin de décrire cet état à l'aide d'un calcul DFT; l'état de symétrie brisée étant par définition un état monodéterminantal.

Pour l'ensemble des états de spin pur associés à un moment de spin total $M = 1/2$ avec M_a variant entre $+5/2$ et $-5/2$ et M_b variant entre $+2$ et -2 par pas entier, nous pouvons écrire la matrice suivante :

$$\begin{bmatrix} |9/2, 1/2\rangle \\ |7/2, 1/2\rangle \\ |5/2, 1/2\rangle \\ |3/2, 1/2\rangle \\ |1/2, 1/2\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{126}} & \sqrt{\frac{10}{63}} & \sqrt{\frac{10}{21}} & \sqrt{\frac{20}{63}} & \sqrt{\frac{10}{252}} \\ \sqrt{\frac{4}{63}} & \frac{11}{\sqrt{315}} & \sqrt{\frac{4}{105}} & -\sqrt{\frac{14}{45}} & -\sqrt{\frac{64}{315}} \\ \sqrt{\frac{3}{14}} & \sqrt{\frac{6}{35}} & \sqrt{\frac{8}{35}} & 0 & \sqrt{\frac{27}{70}} \\ \sqrt{\frac{8}{21}} & -\sqrt{\frac{2}{105}} & -\sqrt{\frac{2}{35}} & \sqrt{\frac{5}{21}} & -\sqrt{\frac{32}{105}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{-2}{\sqrt{15}} & \frac{1}{\sqrt{5}} & -\sqrt{\frac{2}{15}} & \sqrt{\frac{1}{15}} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} |5/2, 5/2\rangle |2, -2\rangle \\ |5/2, 3/2\rangle |2, -1\rangle \\ |5/2, 1/2\rangle |2, 0\rangle \\ |5/2, -1/2\rangle |2, 1\rangle \\ |5/2, -3/2\rangle |2, 2\rangle \end{bmatrix}$$

Pour l'état de spin pur $S = 1/2$ qui nous intéresse, nous savons que celui-ci est issu d'un couplage antiparallèle des spins locaux de chaque ion de fer. Pour cette raison, nous allons donc nous focaliser sur l'état de symétrie brisée pour lequel nous avons $M = M_a + M_b = 1/2$ avec $M_a = 5/2$ et $M_b = -2$. Nous obtenons donc :

$$|5/2, 5/2\rangle |2, -2\rangle \frac{1}{\sqrt{126}} |9/2, 1/2\rangle + \sqrt{\frac{4}{63}} |7/2, 1/2\rangle + \sqrt{\frac{3}{14}} |5/2, 1/2\rangle + \sqrt{\frac{8}{21}} |3/2, 1/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |1/2, 1/2\rangle$$

L'énergie de cet état de symétrie brisée définie par l'équation 3.45 nous donne :

$$E_{BS(1/2, 5/2, -2)} = \sum_S \left(C_{1/2, 5/2, -2}^{1/2, 5/2, 2} \right)^2 \cdot \frac{J}{2} \cdot S \cdot (S + 1)$$

$$E_{BS(1/2, 5/2, -2)} = \frac{J}{2} \cdot \left[\frac{1}{126} \cdot \frac{99}{4} + \frac{4}{63} \cdot \frac{63}{4} + \frac{3}{14} \cdot \frac{35}{4} + \frac{8}{21} \cdot \frac{15}{4} + \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{4} \right] = \frac{19}{8} \cdot J$$

A partir de la différence d'énergie entre les deux états auxquels nous accèderons à l'aide de calculs DFT – les état de haut spin et de symétrie brisée présentés ci-dessus, on pourra évaluer la constante d'échange isotrope de Heisenberg dans l'état réduit (voir équation 3.50) comme suit :

$$J_{Heis(rd)} = \frac{E_{HS} - E_{BS}}{10}$$

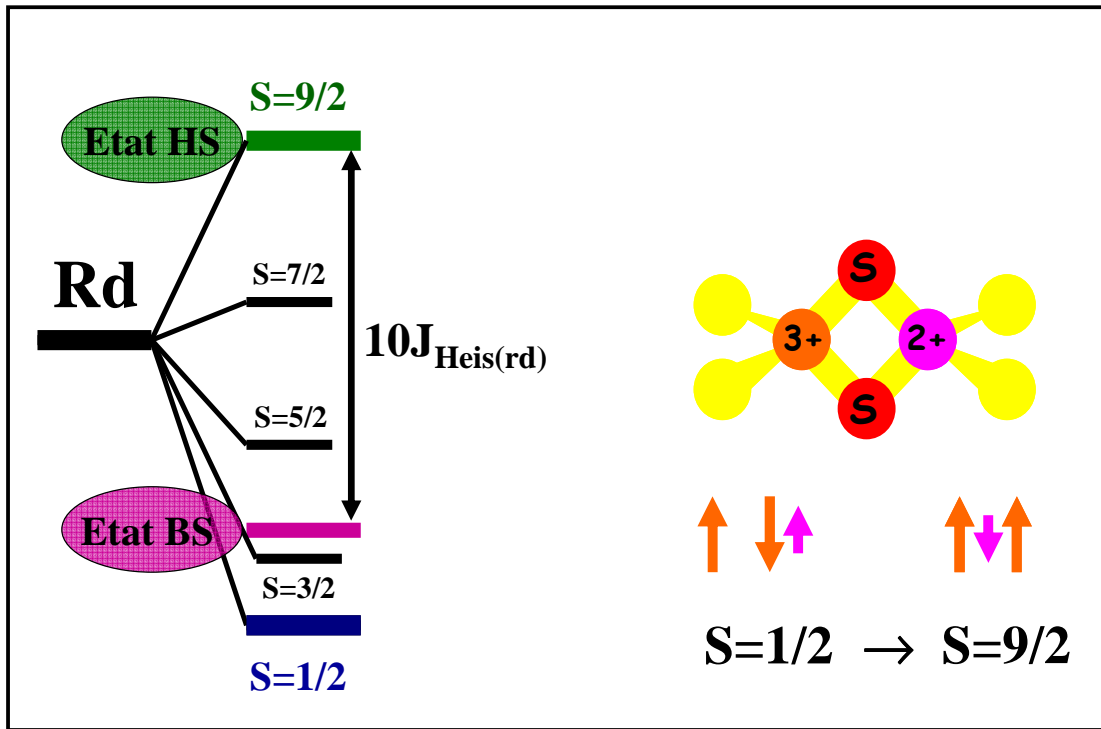


Figure 3.11: Echelle magnétique de spin : cas d'un dimère de fer dans l'état réduit

III. 2. La délocalisation électronique

Dans tout ce qui précède, nous nous sommes focalisée sur le phénomène d'interaction d'échange isotrope ou de superéchange, notamment dans le cas de systèmes tels que les dimères de fer-soufre. En ce qui concerne les dimères à l'état réduit, ils sont obtenus en ajoutant un électron supplémentaire - un sixième électron d - au sein du dimère contenant deux ions ferriques Fe^{3+} . La structure résultante est qualifiée de valence mixte en raison des degrés d'oxydation différents affectés à chacun des ions de fer ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). Dans la pratique, cet électron supplémentaire va pouvoir se délocaliser entre les deux sites magnétiques pour former une paire à valence mixte délocalisée $\text{Fe}^{2,5+}-\text{Fe}^{2,5+}$ ce qui va induire l'apparition d'un nouveau terme énergétique au sein de l'hamiltonien de spin décrivant le système : il s'agit du terme lié à l'interaction de double échange.

III.2.1. Introduction

Historiquement, le phénomène électronique de double-échange a été introduit par Zeener [36] pour expliquer le ferromagnétisme observé dans les composés à valence mixte $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ du manganèse, de structure perovskite, qui présentent des électrons délocalisés. Une interprétation quantitative a été proposée par Anderson et Hasegawa [37] par un mécanisme impliquant les ligands. Cependant, ce concept s'applique également au cas des composés inorganiques à valence mixte [38,39] et c'est dans ce cadre que nous allons l'utiliser.

En 1967, Robin et Day [40] ont proposé de classer les composés à valence mixte en trois catégories selon le comportement de la paire à valence mixte entre deux sites a et b – c'est-à-dire selon le degré de localisation de l'électron supplémentaire.

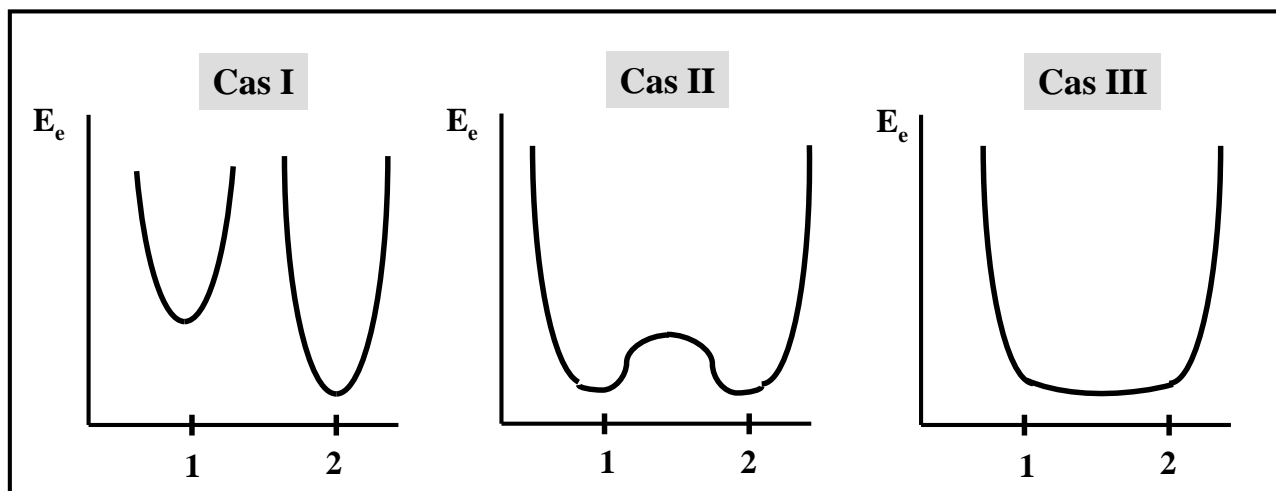


Figure 3.12 : Variation de l'énergie potentielle E_e de l'électron célibataire supplémentaire

Appliquons cette classification aux cas des dimères fer-soufre à valence mixte :

- Classe I : Paire à valence mixte localisée :

La barrière de potentiel quasi-infinie entre les deux sites a et b piège le sixième électron d de l'entité fer-soufre sur l'un des deux sites. Si l'électron est piégé sur le site b, la configuration du système sera $\text{Fe}_a^{3+} - \text{Fe}_b^{2+}$. Cette situation est réalisée avec la famille des protéines Rieske pour lesquelles on a localisation de l'électron réducteur sur un site préférentiel du cluster fer-soufre.

- Classe II : Cas intermédiaire

La barrière d'énergie entre les deux sites a et b n'est ni nulle ni infinie. Le système est représenté par un mélange des configurations $\text{Fe}_a^{3+} - \text{Fe}_b^{2+}$ et $\text{Fe}_a^{2+} - \text{Fe}_b^{3+}$. Ce cas généralement rencontré dans la plupart des systèmes fer-soufre.

- Classe III : Paire à valence mixte délocalisée :

Il existe une variation de potentiel faible voire nulle entre les deux sites a et b. L'électron supplémentaire peut alors se déplacer librement d'un site à l'autre. Les deux configurations $\text{Fe}_a^{3+} - \text{Fe}_b^{2+}$ et $\text{Fe}_a^{2+} - \text{Fe}_b^{3+}$ sont équivalentes du point de vue énergétique. On est dans le cas d'un état de valence mixte délocalisé noté $\text{Fe}_a^{2.5+} - \text{Fe}_b^{2.5+}$. Cette situation est observée pour un cas particuliers de clusters fer-soufre : il s'agit des mutants Cystéine/Sérine de protéines ferrédoxines de type thiorédoxine.

Au sein des dimères fer-soufre, la délocalisation électronique sera le fruit d'un recouvrement direct entre les orbitales 3d des atomes métalliques et sera donc très sensible à la distance entre les deux ions de fer. On parlera de délocalisation résonnante donnant lieu à la présence d'un terme supplémentaire à celui de l'hamiltonien HDVV, nommé terme de double échange.

Afin de visualiser cette interaction, plaçons-nous dans le cas d'un dimère fer-soufre parfaitement symétrique contenant deux ions de fer alignés le long de l'axe z au sein duquel l'électron supplémentaire est initialement accueilli par l'orbitale dz_b^2 de l'ion ferreux. Le double échange aura pour effet de mélanger les deux orbitales dz^2 des ions de fer pour créer une orbitale liante $dz_a^2 + dz_b^2$ d'énergie inférieure aux orbitales de départ et une orbitale antiliante $dz_a^2 - dz_b^2$ d'énergie supérieure aux orbitales de départ. C'est l'orbitale liante, énergétiquement stabilisée, qui sera occupée par l'électron supplémentaire.

La force de l'interaction ou recouvrement entre les orbitales dz^2 est mesurée par un paramètre dit de double échange : il s'agit du paramètre B. Ce terme va tendre à rendre les atomes de fer équivalents en abaissant le niveau de la combinaison liante de l'énergie de résonance $E_R \propto B$ qui représente le gain énergétique lié à la délocalisation de l'électron entre les deux sites.

On observera le phénomène de délocalisation résonante comme le montrent ces figures:

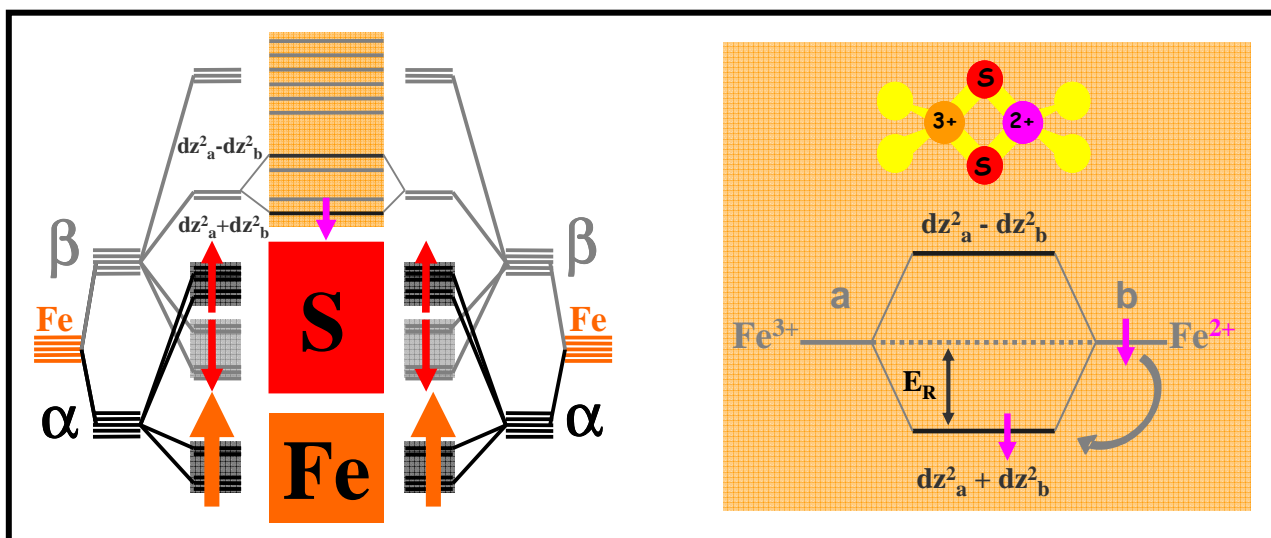


Figure 3.13 : Schématisation des orbitales impliquées dans le double-échange

La délocalisation électronique est d'autant plus aisée que les spins des fers sont alignés ce qui correspond à un couplage ferromagnétique. Ceci résulte du principe d'exclusion de Pauli : dans le cas d'un alignement antiparallèle des spins de fers correspondant à un couplage antiferromagnétique des deux sites magnétiques, l'électron ne peut satisfaire ce principe que sur l'un ou l'autre de ces ions. Dans ce cas, la localisation de l'électron supplémentaire est favorisée puisque la délocalisation impliquerait un retournement de spin de l'électron itinérant ce qui coûterait de l'énergie.

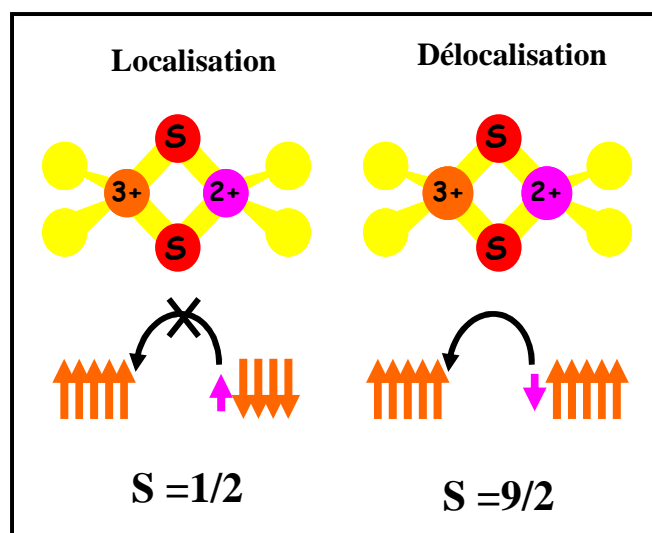


Figure 3.14 : Délocalisation électronique et alignement des spins

La délocalisation résonante est un phénomène qui dépend du spin électronique du système étudié ce qui se traduit sous la forme d'un terme $\pm B(S + I/2)$ [41]. Nous allons dès à présent nous focaliser sur la dérivation formelle de l'hamiltonien de spin permettant de rendre compte de ce type d'interaction au sein de composés à valence mixte tels que les clusters fer-soufre.

III.2.2. L'interaction de double échange

Au sein d'un dimère, le phénomène de résonance électronique peut être visualisé comme un échange des valences de manière à former une paire à valence mixte délocalisée dont les deux états limites sont la localisation de l'électron supplémentaire sur le site a ou b de part et d'autre du dimère.

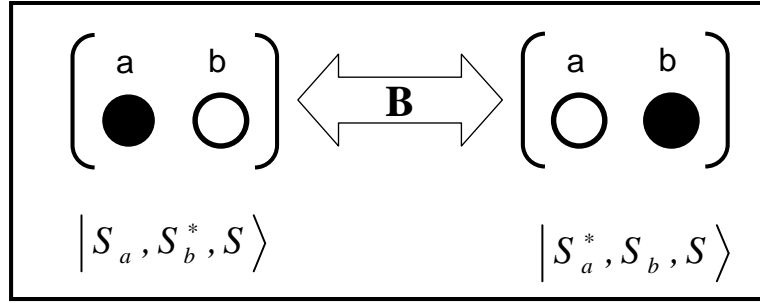


Figure 3.15 : Etats limites de la résonance

III.2.2.i Cas général

On écrit l'hamiltonien de double échange comme suit [42,43] :

$$H_B = E_a \hat{O}_a + E_b \hat{O}_b - B \hat{T}_{ab} \quad (3.52)$$

Sachant que :

- E_a et E_b correspondent aux énergies de la molécule lorsque l'électron supplémentaire se trouve localisé sur le site a ou sur le site b. Elles sont souvent appelées énergies de site (a ou b) et il faut noter le fait qu'il s'agit bien d'énergies totales et non d'énergies "locales" afférentes à chaque site.
- \hat{O}_a et \hat{O}_b sont les opérateurs d'occupation définis par : $\hat{O}_k |S_a, S_b, S\rangle^i = \delta_{ik} |S_a, S_b, S\rangle^i$ avec $i, k = \{a, b\}$, $\delta_{ik} = 1$ si $i = k$ et $|S_a, S_b, S\rangle^i$ est le ket de l'état couplé ($\vec{S} = \vec{S}_a + \vec{S}_b$) lorsque l'électron supplémentaire de la paire à valence mixte se trouve sur le monomère i.

Soit * le symbole permettant de repérer le site ferrique au sein du dimère, nous obtenons les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \hat{O}_a |S_a^*, S_b, S\rangle &= |S_a^*, S_b, S\rangle \\ \hat{O}_b |S_a, S_b^*, S\rangle &= |S_a, S_b^*, S\rangle \\ \hat{O}_a |S_a, S_b^*, S\rangle &= \hat{O}_b |S_a^*, S_b, S\rangle = 0 \end{aligned} \quad (3.53)$$

- B est par définition le terme de double échange également nommé intégrale de transfert et on a par convention : $B > 0$
- \hat{T}_{ab} est l'hamiltonien de transfert électronique entre les sites a et b tel que :

$$\begin{aligned} \hat{T}_{ab} |S_a^*, S_b, S\rangle &= (S + 1/2) |S_a, S_b^*, S\rangle \\ \hat{T}_{ab} |S_a, S_b^*, S\rangle &= (S + 1/2) |S_a^*, S_b, S\rangle \end{aligned} \quad (3.54)$$

L'énergie associée à l'hamiltonien de double-échange est :

$$E_R(S) = -\langle S_a^*, S_b, S | B \hat{T}_{ab} | S_a, S_b^*, S \rangle = -B(S + 1/2) \quad (3.55)$$

L'hamiltonien total de couplage magnétique du système s'écrit :

$$H = H_{HDVV} + H_B = -\sum_{k=a}^b (J_{ab}^i \hat{S}_a^i \cdot \hat{S}_b^i + E_i) \hat{O}_i - B \hat{T}_{ab} \quad (3.56)$$

En supposant que $J_{ab}^a = J_{ab}^b = J_{ab}$ est la constante d'échange isotrope du dimère considéré, les énergies associées à cet hamiltonien sont données par la résolution de la matrice suivante :

$$\begin{aligned} & \begin{array}{cc} & |S_a^*, S_b, S\rangle & |S_a, S_b^*, S\rangle \\ \langle S_a^*, S_b, S| & \begin{vmatrix} E_J + E_a - E & -E_R \\ -E_R & E_J + E_b - E \end{vmatrix} & \end{array} \\ & \langle S_a, S_b^*, S| & \begin{array}{cc} & \end{array} \end{aligned} \quad (3.57)$$

Ce qui nous permet d'obtenir deux niveaux magnétiques dont les énergies sont :

$$E^\pm(S) = \frac{J_{ab}}{2} S(S+1) + \frac{E_a + E_b}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_b - E_a}{2}\right)^2 + B^2 (S + 1/2)^2} \quad (3.58)$$

On notera ΔE le rapport $\left(\frac{E_b - E_a}{2}\right)$ qui permet de rendre compte de la différence d'énergie entre les deux configurations $\text{Fe}_a^{3+} - \text{Fe}_b^{2+}$ et $\text{Fe}_a^{2+} - \text{Fe}_b^{3+}$. Ce terme sera nommé paramètre de localisation électronique.

Considérons immédiatement le cas symétrique pour lequel on a $\Delta E = 0$. Dans ces conditions, nous allons déterminer les effets respectifs des termes d'échange isotrope J_{Heis} et de double échange B quant à la localisation de l'électron supplémentaire au sein d'un dimère à valence mixte.

III.2.2.ii En l'absence d'asymétrie locale

Le terme $\frac{E_a + E_b}{2}$ est une constante qui n'aura aucune incidence sur les énergies relatives des niveaux magnétiques. Nous pouvons donc l'omettre ici ce qui permet de réécrire l'équation 3.58 comme :

$$E^{\pm}(S) = \frac{J_{ab}}{2} S(S+1) \pm B(S+1/2) \quad (3.59)$$

sachant que l'indice (\pm) renvoie ici aux combinaisons linéaires des orbitales dz^2 des ions de fer : le signe ($-$) est relatif à la combinaison liante et le signe ($+$) est relatif à la combinaison antiliante.

Le terme $-B(S+1/2)$ amène au niveau fondamental des états de spin élevé. Cela signifie donc que le terme de double échange B favorise un couplage ferromagnétique des sites métalliques. Au sein des cluster fer-soufre, le terme d'échange isotrope J entraîne, quant à lui, le couplage antiferromagnétique des spins de fer. Pour le cas d'un système symétrique défini par $\Delta E = 0$, le magnétisme de la molécule dépendra de la compétition entre ces deux termes.

On peut ainsi distinguer deux cas de figure :

- $B \neq 0$ et $J_{ab} < 0$

La délocalisation électronique et l'interaction d'échange isotrope favorisent tous deux un couplage ferromagnétique. L'état électronique fondamental du système est de spin total $S=9/2$ quelque soit la valeur du rapport $|B/J_{ab}|$.

- $B \neq 0$ et $J_{ab} > 0$: Cas général des systèmes fer-soufre

On va avoir compétition entre les deux termes.

Pour de faibles valeurs de rapport $|B/J_{ab}|$, le couplage antiferromagnétique prédomine et l'état électronique fondamental du système est de spin total $S=1/2$: l'interaction d'échange isotrope l'emporte sur l'interaction de double échange.

Cela reste vrai tant que le rapport $|B/J_{ab}|$ reste inférieur à 1.5. Pour des valeurs supérieures à cette limite, l'état électronique fondamental est successivement d'état de spin $3/2$, $5/2$, $7/2$ et pour un rapport $|B/J_{ab}| > 4.5$, l'état électronique fondamental est de spin total $S=9/2$: l'interaction de double échange l'emporte alors sur l'interaction d'échange isotrope.

La compétition entre ces deux termes peut amener à une situation intermédiaire pour laquelle le spin total du système où a lieu la délocalisation électronique n'est ni maximal ni minimal : on parle alors de frustration de spin.

Le cas qui nous intéresse $\Delta E = 0$ est réalisé dans le cas de composés totalement symétriques [44], une situation qui n'est a priori jamais rencontrée au sein des clusters fer-soufre. La plupart des expériences de spectroscopie effectuées sur ce type de dimères mettent en évidence des valences localisées [45] et un état électronique fondamental de spin total $S=1/2$ comme le montre la figure 3.16. Actuellement, seul un cas unique de délocalisation électronique a pu être observé avec un niveau fondamental de spin $S=9/2$ [46,47]. Nous y reviendrons dans la suite de ce manuscrit car ce cas particulier de cluster fer-soufre fait l'objet d'une étude à part pour ce travail de thèse.

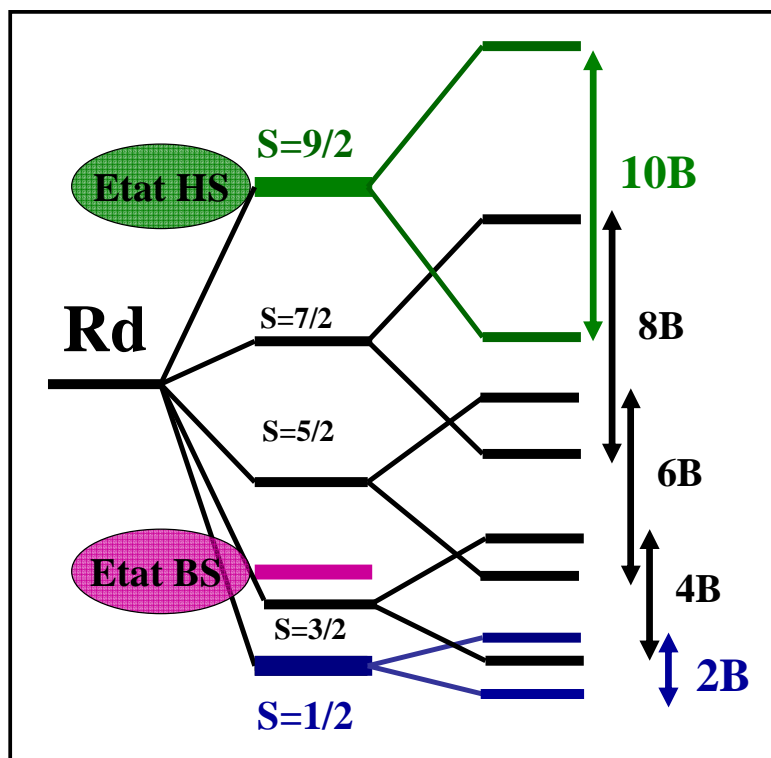


Figure 3.16 : Echelle magnétique de spin du dimère fer-soufre (rapport $|B / J_{ab}| < 1,5$)

Nous allons maintenant nous focaliser sur le cas qui est généralement rencontré au sein des clusters fer-soufre : il s'agit de la situation d'asymétrie locale $\Delta E \neq 0$ traduisant l'inéquivalence formelle des deux sites magnétiques a et b. Nous verrons par la suite l'impact majeur du paramètre d'asymétrie ΔE sur la localisation de l'électron supplémentaire au sein des dimères considérés et notamment son influence sur les propriétés magnétiques de ceux-ci.

III. 3. La localisation électronique

Au sein d'un dimère fer-soufre, plusieurs facteurs peuvent contribuer à l'asymétrie locale ΔE comme le montre la figure 3.17 [48]. Nous avons d'une part les contributions intrinsèques au cluster fer-soufre et d'autre part les effets extrinsèques à celui-ci, liés à son environnement direct. Nous pouvons également faire la distinction entre ces différents facteurs selon qu'ils sont plutôt à caractère dynamique ou de nature statique.

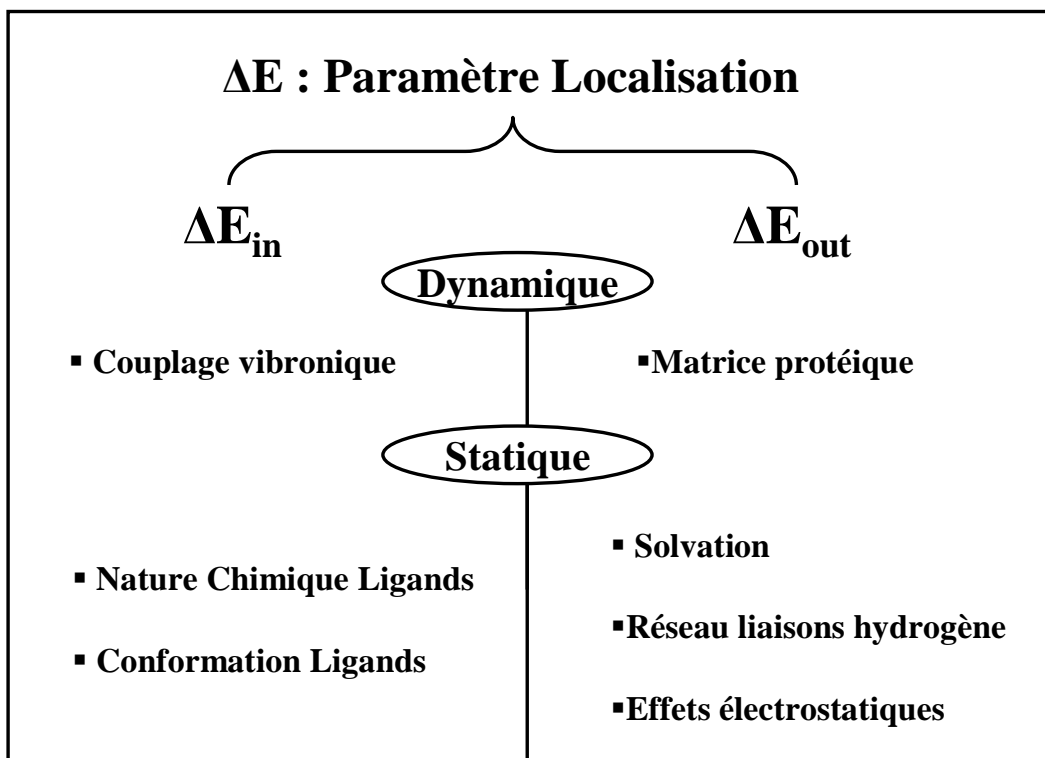


Figure 3.17 : Paramètres de localisation électronique pour un cluster fer-soufre

Pour l'étude que nous avons conduite sur les dimères fer-soufre à valence mixte, nous avons tenté d'évaluer de façon quantitative la localisation électronique de l'électron itinérant au sein de ces systèmes ce qui nous a amené à décomposer le terme d'asymétrie locale ΔE en deux principales sources que sont :

- La contribution dynamique correspondant à l'effet du couplage vibronique.
- La contribution statique liée notamment aux ligands (chimie et/ou géométrie) et au solvant qui environnent le cluster fer-soufre.

Nous obtenons ainsi la relation générale suivante :

$$\Delta E = \Delta E_{dynam} + \Delta E_{stat} = \Delta E_{vib} + (\Delta E_{chim} + \Delta E_{conf} + \Delta E_{solv} + etc.) \quad (3.60)$$

Dans ce qui suit, nous traiterons successivement des deux types de contributions à la localisation électronique dans un agrégat fer-soufre. Pour commencer, nous allons nous focaliser sur la prise en compte formelle de la contribution statique.

III.3.1. La contribution statique

D'un point de vue formel, l'équation 3.58 appliquée au dimère à valence mixte A-B subissant le phénomène de résonance électronique conduit aux racines d'énergies suivantes :

$$E^{\pm}(S) = \frac{J_{ab}}{2} S(S+1) + \frac{E_a + E_b}{2} \pm \sqrt{\Delta E_{stat}^2 + B^2 (S+1/2)^2} \quad (3.61)$$

sachant que le terme ΔE_{stat} fait ici référence au terme d'asymétrie locale de nature statique : il regroupe ainsi les effets de localisation électronique liés à la nature chimique et à l'environnement proche du dimère à valence mixte considéré ce qui exclue les contributions à caractère dynamique principalement liées au couplage vibronique.

Soit $|S_a^*, S_b, S\rangle$ et $|S_a, S_b^*, S\rangle$ les kets décrivant les deux états limites liés à la localisation de l'électron supplémentaire sur le site a ou b de part et d'autre du dimère considéré.

A partir de l'équation 3.81, nous constatons immédiatement que le terme de double échange B introduit un mélange au sein de ces états $|S_a^*, S_b, S\rangle$ et $|S_a, S_b^*, S\rangle$ et favorise la délocalisation électronique tandis que les termes ΔE_{stat} et J_{ab} relatif aux paramètres de piégeage et de superéchange tendent à localiser l'électron supplémentaire sur un site spécifique de la molécule.

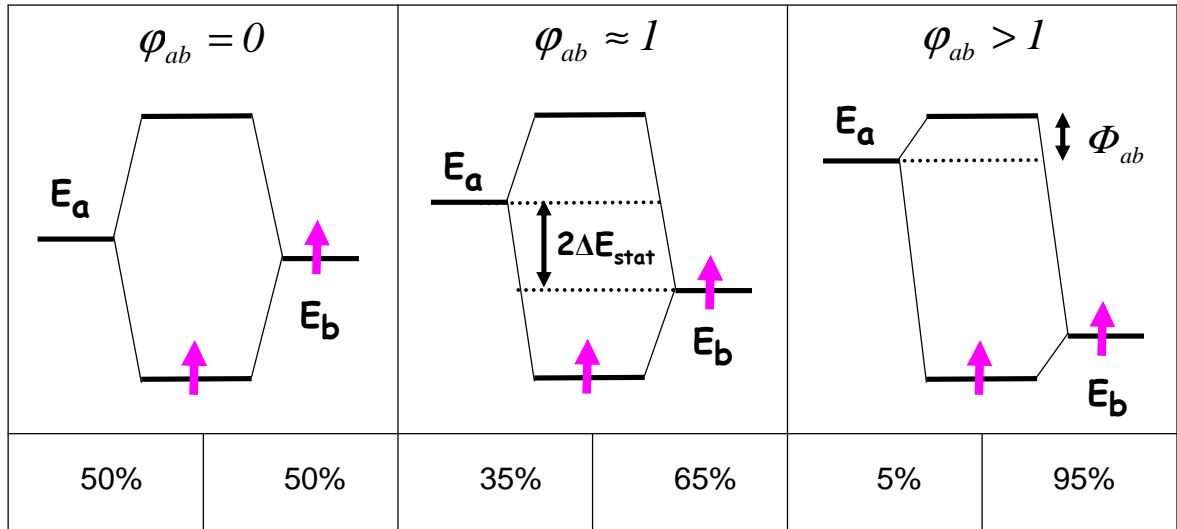


Figure 3.18 : Effet du paramètre φ_{ab} sur la localisation de l'électron supplémentaire

On définit le paramètre de localisation φ_{ab} tel que $\varphi_{ab} = \frac{\Delta E_{stat}}{B(S+1/2)}$ et l'énergie de résonance

$$\Phi_{ab} \text{ telle que } \Phi_{ab} = \frac{B^2 (S+1/2)^2}{2\Delta E_{stat}}.$$

La figure 3.18 montre de façon qualitative l'influence du rapport φ_{ab} sur le taux d'occupation de chaque site du dimère fer-soufre par l'électron supplémentaire. Nous avons reporté les pourcentages de localisation du sixième électron d sur chacun de ces sites.

- Pour $\varphi_{ab} \gg 1$, l'asymétrie au sein de la molécule est très forte et piège l'électron sur un des sites. Le système relève alors de la classe I définie par Robin et Day. La présence du paramètre de piégeage ΔE_{stat} permet donc de rétablir la localisation des valences au sein du cluster à valence mixte : il s'agit là de la situation qui est la plus communément rencontrée au sein de la famille des dimères fer-soufre pour lesquels on observe généralement un état électronique fondamental de spin total $S=1/2$.
- Pour $\varphi_{ab} \approx 1$, on est encore dans le cas où les valences du système considéré sont localisées et où l'électron supplémentaire est piégé sur un site préférentiel. Lorsque la valeur du paramètre φ_{ab} diminue, la délocalisation est dans un premier temps partielle : la système appartient à la classe II définie par Robin et Day. On vérifie de nouveau que la délocalisation est d'autant plus importante que le spin électronique de l'état considéré est élevé : l'asymétrie et un couplage ferromagnétique sont combinées pour piéger les valences.
- Pour $\varphi_{ab} = 0$, on est dans le cas d'un rapport "infini" et la délocalisation électronique l'emporte : le système relève alors de la classe III définie par Robin et Day.

Il est possible de décrire les effets de la délocalisation électronique en termes de fonctions d'onde. Soit $|\phi_a\rangle \equiv |S_a^*, S_b, S\rangle$ et $|\phi_b\rangle \equiv |S_a, S_b^*, S\rangle$ où (*) est le symbole permettant de repérer le site ferrique au sein du dimère considéré.

On définit alors les deux fonctions associés aux racines E^\pm :

$$\begin{cases} |\Psi^+\rangle = c_a^+ |\phi_a\rangle + c_b^+ |\phi_b\rangle \\ |\Psi^-\rangle = c_a^- |\phi_a\rangle + c_b^- |\phi_b\rangle \end{cases} \quad (3.62)$$

Dans cette équation, les coefficients c_a^\pm et c_b^\pm sont des coefficients normalisés avec :

$$\begin{cases} (c_a^+)^2 + (c_b^+)^2 = 1 \\ (c_a^-)^2 + (c_b^-)^2 = 1 \end{cases} \quad (3.63)$$

De telle sorte que :

$$\begin{cases} c_a^\pm = \frac{\varphi_{ab} \mp \sqrt{1 + \varphi_{ab}^2}}{\sqrt{1 + (\varphi_{ab} \mp \sqrt{1 + \varphi_{ab}^2})^2}} \\ c_b^\pm = \frac{1}{\sqrt{1 + (\varphi_{ab} \mp \sqrt{1 + \varphi_{ab}^2})^2}} \end{cases} \quad (3.64)$$

La figure suivante [61] représente de façon schématique la levée de dégénérescence qui se produit sous l'effet de l'interaction de double échange au sein d'un dimère à valence mixte :

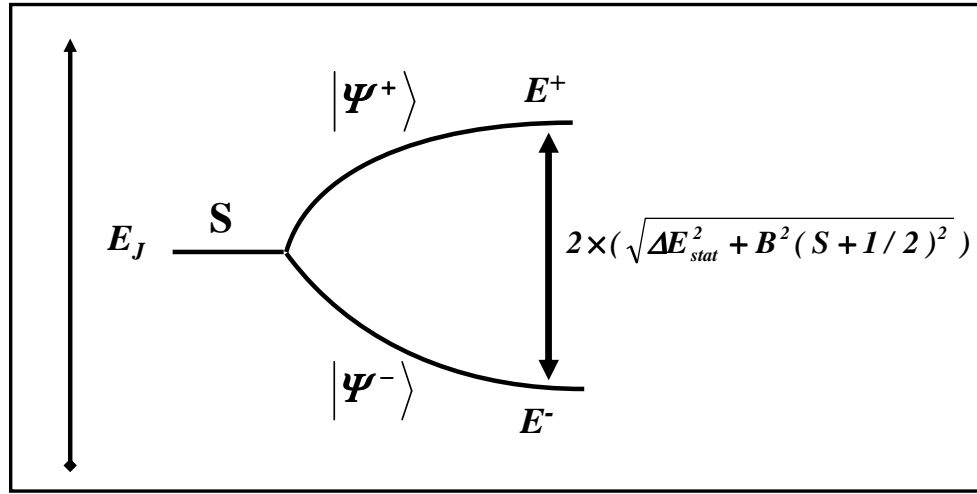


Figure 3.19 : Levée de dégénérescence d'un niveau électronique par double échange

Sachant que l'on a ici défini l'énergie d'échange comme : $E_J = \frac{J_{ab}}{2} S(S+1)$.

L'équation 3.64 montre ainsi comment les coefficients c_a^\pm et c_b^\pm sont reliés au paramètre de localisation φ_{ab} qui s'exprime lui-même comme un rapport des termes de piégeage et de double échange. Les variations de ces coefficients sont donc également fonction du rapport $(\Delta E / B)$.

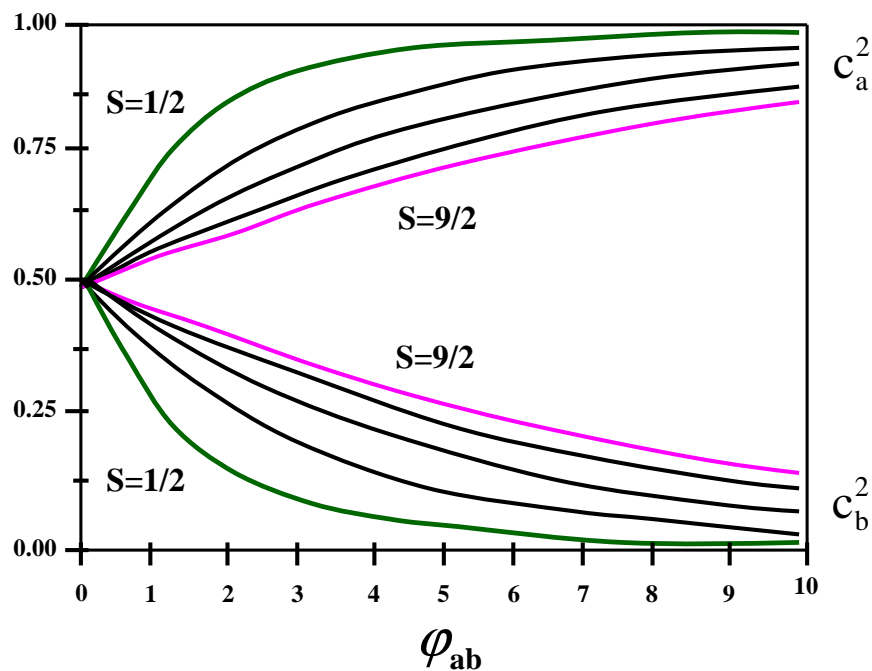


Figure 3.20 : Evolution de c_a^2 et c_b^2 en fonction du rapport φ_{ab}

La figure 3.20 nous permet de constater que dans le cas d'un spin minimal, la localisation n'intervient que pour une valeur de φ_{ab} inférieure à 3. A contrario, il faudra une valeur de ΔE très grande devant le terme $B(S + 1/2)$ pour qu'un dimère dont l'état fondamental admet un spin total de $S=9/2$ ait des valences localisées.

A partir du graphe précédent, on peut donc distinguer deux cas limites :

$$\blacksquare \quad \varphi_{ab} = 0 \rightarrow (c_a^{\pm})^2 = (c_b^{\pm})^2 = 1/2$$

Le terme de double échange sera prépondérant et on aura résonance électronique au sein du système. L'électron sera exactement délocalisé entre les deux sites de fer qui formeront une paire à valence mixte $\text{Fe}_a^{2.5+} - \text{Fe}_b^{2.5+}$.

$$\blacksquare \quad \varphi_{ab} \gg 1 \rightarrow c_a^+ = c_b^- = 0 \text{ et } c_a^- = c_b^+ = 1$$

Le terme de piégeage sera prépondérant et on aura localisation électronique au sein du système. L'électron sera piégé sur un site de fer préférentiel noté b ce qui amènera donc la configuration $\text{Fe}_a^{3+} - \text{Fe}_b^{2+}$: on aura un ion ferrique et un ion ferreux au sein du dimère fer-soufre.

Plaçons-nous maintenant dans le cas d'un rapport $\varphi_{ab} \gg 1$ correspondant à $\Delta E_{stat} \gg B(S + 1/2)$ et supposons que l'on a $E_b < E_a$. L'énergie du système s'écrit alors comme :

$$E^-(S) \approx \frac{J_{ab}}{2} S(S+1) - \Delta E_{stat} - \frac{B^2}{\Delta E_{stat}} (S + 1/2)^2 \quad (3.65)$$

Le terme $-B^2 / \Delta E_{stat}$ de cette équation est un terme de type Heisenberg qui apporte une contribution ferromagnétique J_{ferro} au système considéré et contribue à l'hamiltonien effectif de Heisenberg $J_{eff} = J_{Heis} + J_{ferro}$. Cependant il est à noter que cette formulation correspond à une approximation dans le cadre du traitement de l'asymétrie statique. Nous y reviendrons par la suite notamment lorsque nous aborderons la section Résultats du manuscrit.

Au début de ce paragraphe, nous avons vu qu'il existait deux principales sources à la localisation électronique au sein de composés à valence mixte : une contribution statique due à différents facteurs (que nous venons de traiter jusqu'à maintenant) et une contribution dynamique principalement due au couplage vibronique. Focalisons-nous maintenant sur cette seconde contribution dont la prise en compte formelle implique un traitement mathématique spécifique que nous allons développer dès à présent.

III.3.2. La contribution dynamique

En chimie théorique, les termes de couplage vibronique - qui sont négligées dans l'approximation de Born-Oppenheimer - sont proportionnels à l'interaction entre les mouvements électroniques et nucléaires des molécules. Le terme "vibronique" provient de la concaténation des termes "vibrationnel" et "électronique". Le terme de couplage dénote l'idée selon laquelle, dans une molécule, des interactions vibrationnelles et électroniques sont intercorrélées et s'influencent mutuellement [49].

Les premiers travaux relatifs à la prise en compte du couplage vibronique au sein de composés à valence mixte [50,51] ont montré combien cette contribution est d'une importance considérable; celle-ci se posant comme une solution alternative au problème de localisation / délocalisation électronique attendant à ces systèmes. La base théorique permettant de formaliser la contribution vibronique fut originellement apportée par le modèle PKS [52] qui se base sur la simple prise en compte du mode de vibration totalement symétrique relative à chacune des sphères de coordination des ions métalliques du système à valence mixte considéré [53]. Par la suite, ce modèle a été étendu et des modes de vibration supplémentaires ont été considérés [54,55]. Ceci n'est pas le sujet de ce que nous allons présenter; nous nous limiterons au formalisme PKS appliqué au cas simple d'un dimère à valence mixte.

Une vision simple du couplage vibronique consiste à dire qu'il s'agit d'un couplage entre la structure électronique et la structure géométrique au sein d'une molécule. Dans le cas des dimères à valence mixte tels que les clusters fer-soufre, on va ainsi observer une adaptation des sphères de coordination des ions métalliques en raison de la présence d'un électron supplémentaire. Le couplage vibronique va donc traduire la "respiration" de ces sphères de coordination s'accompagnant généralement de modification géométriques telles que des variations de distances ou d'angles relatives aux liaisons métal-ligand.

III.3.2.i Introduction

Plaçons-nous tout d'abord dans le cas simple d'un monomère A à l'état réduit. Dans l'approximation harmonique, l'énergie potentielle de celui-ci comporte un terme de la forme :

$E_A = \frac{1}{2} k q_A^2$. La coordonnée q est le paramètre structural qui rend compte de l'adaptation de la sphère de coordination A du monomère en présence ou en l'absence d'un l'électron supplémentaire. La courbe suivante admet un minimum d'énergie en q_{opt}^{rd} ce qui représente la position d'équilibre du monomère en présence de l'électron réducteur. Lorsque le monomère passe à l'état oxydé, on va observer une contraction de la sphère de coordination A se traduisant par une valeur plus faible de la coordonnée $q = q_{opt}^{ox}$ comme le montre la figure 3.21.

Le passage de l'état réduit à l'état oxydé du monomère A représente un coût énergétique $\delta E_{opt}^{rd/ox}$ et s'accompagne de modifications structurales expliquant la présence du terme $\Delta r_{opt}^{rd/ox}$ qui traduit la variation de rayon de la sphère de coordination A [56] :

$$\delta E_{opt}^{rd/ox} = \frac{1}{2} k (q_{opt}^{rdox} - q_{opt})^2 \quad (3.66)$$

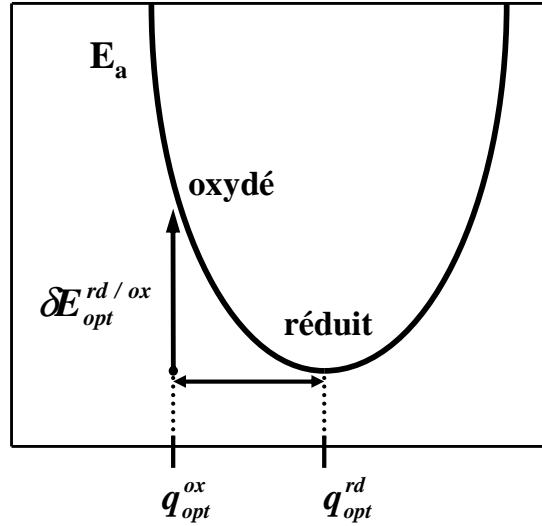


Figure 3.21 : Courbe d'énergie potentielle d'un monomère A dans l'état réduit

▪ Cas général

En l'absence de couplage vibronique, il est impossible de distinguer chacun des monomères constituant le dimère. Nous allons donc nous intéresser au comportement d'un dimère à valence mixte quelconque noté A-B sous l'effet du couplage vibronique. Les sites du composé A-B sont chimiquement équivalents et il possède un électron célibataire noté (•) pouvant se délocaliser d'un site à l'autre tel que : $A^\bullet - B \leftrightarrow A - B^\bullet$.

Supposons le cas d'une faible interaction entre les deux monomères A et B et introduisons leurs énergies de sites respectives dans le cadre de l'approximation harmonique :

$$\begin{cases} E_a = \frac{1}{2}kq_A^2 + \frac{1}{2}kq_B^2 + \lambda q_A \\ E_b = \frac{1}{2}kq_A^2 + \frac{1}{2}kq_B^2 + \lambda q_B \end{cases} \quad (3.67)$$

Ces énergies décrivent les courbes d'énergies potentielles pour chacun des deux monomères et traduisent ainsi la dynamique des sphères de coordination autour des sites A et de B. La coordonnée $q_{A(B)}$ décrit le mouvement de respiration du monomère A (B) et permet de rendre compte du mode normal de vibration des sphères de coordination. Nous définissons λ comme le paramètre de couplage vibronique qui rend compte de la magnitude des distorsions nucléaires au sein du dimère A-B et k la constante de force de distorsion nucléaire associée à l'énergie élastique des vibrations nucléaires [42,43,57].

Définissons les coordonnées P et Q comme suit :

$$\begin{cases} P = \frac{q_A + q_B}{\sqrt{2}} \\ Q = \frac{q_A - q_B}{\sqrt{2}} \end{cases} \quad (3.68)$$

Les courbes d'énergie potentielles peuvent alors se réécrire comme :

$$\begin{cases} E_a = E_a^0 + \frac{\lambda Q}{\sqrt{2}} + \frac{1}{2}kQ^2 \\ E_b = E_b^0 - \frac{\lambda Q}{\sqrt{2}} + \frac{1}{2}kQ^2 \end{cases} \quad (3.69)$$

On comprend ainsi que la coordonnée P joue simplement un rôle additif permettant de définir les énergies de référence $E_{a,b}^0$:

$$E_{a,b}^0 = \frac{1}{2}kP^2 + \frac{\lambda P}{\sqrt{2}} \quad (3.70)$$

A contrario, la coordonnée Q sera la variable considérée pour rendre compte de la relaxation nucléaire au sein du dimère A-B. Q est défini comme le mode normal de vibration d'élongation des liaisons métal-ligand et permet de rendre compte de la respiration antisymétrique des sphères de coordination de chacun des sites du dimère.

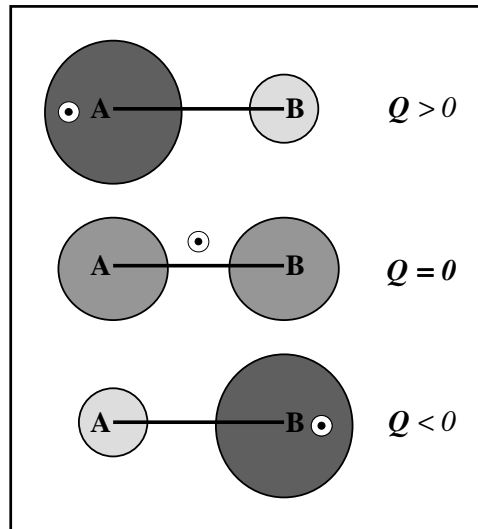


Figure 3.22 : Respiration antisymétrique au sein du dimère à valence mixte A-B

- Lorsque $Q = 0$, les deux sphères de coordination sont identiques : le dimère est symétrique et l'électron est délocalisé entre les deux sites.
- Lorsque $Q > 0$, on observe une augmentation de la distance métal-ligand aux abords du site A et une diminution de celle-ci autour du site B. L'électron est localisé en A tel que : $A^\bullet - B$.
- Lorsque $Q < 0$, la situation est inversée : on observe une augmentation de la distance métal-ligand aux abords du site B et une diminution de celle-ci autour du site A. L'électron est localisé en B tel que : $A - B^\bullet$.

Qualitativement, lorsque l'électron supplémentaire est localisé sur le site A , il occupe une orbitale antiliante centrée sur A de telle sorte que la sphère de coordination de ce site s'agrandit tout en respectant la taille initiale de la sphère de coordination du site B . De la même manière, la localisation de cet électron sur le site B induit un gonflement de la sphère de coordination de ce même site [21]. Par la suite, nous reviendrons sur ces changements structuraux lorsque nous traiterons la contribution vibronique au sein des clusters fer-soufre.

▪ *En l'absence de double échange*

D'un point de vue formel, l'équation 3.58 appliquée au traitement du couplage vibronique pour le cas considéré conduit aux racines d'énergies suivantes :

$$E^{\pm}(S) = \frac{J_{ab}}{2} S(S+1) + \frac{1}{2} k Q^2 \pm \frac{\lambda Q}{\sqrt{2}} \quad (3.71)$$

où J_{ab} représente ici la constante d'échange isotrope du système considéré. Nous pouvons alors accéder à la valeur de la coordonnée vibrationnelle optimale Q_{opt} :

$$\frac{\partial E^{\pm}(S)}{\partial Q} = 0 \Rightarrow Q_{opt}^{\pm} = \pm \frac{\lambda}{k\sqrt{2}} \quad (3.72)$$

La coordonnée optimale Q_{opt}^{\pm} est indépendante du spin et correspond à un minimum d'énergie. Nous avons représenté sur la figure suivante les courbes d'énergie potentielle relatives au cas de figure considéré :

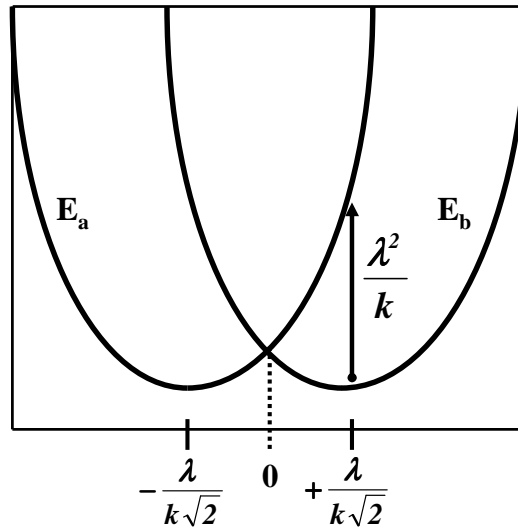


Figure 3.23 : Courbes d'énergie potentielle du dimère A-B ($B = 0$)

La présence d'un terme de couplage vibronique λ non-nul permet ainsi la localisation électronique au sein du dimère sur l'un ou l'autre des sites A et B .

Au sein d'un tel système, l'électron supplémentaire peut être transféré d'un site à un autre sous l'effet d'une transition optique. Ce processus est caractéristique des composés à valence mixte et correspond à un simple transfert de charge entre les deux sites. L'énergie de transition optique est obtenue par :

$$E_{opt} = E_B(Q_{opt}^-) - E_A(Q_{opt}^-) = \lambda^2 / k \quad (3.73)$$

La localisation de l'électron itinérant sur un des sites s'accompagne d'une stabilisation énergétique de la configuration correspondante. Cette énergie est appelée énergie de piégeage vibronique et pour chaque site A et B, on la définit comme :

$$\Delta E_{vib} = \frac{\lambda Q_{opt}}{\sqrt{2}} = \frac{\lambda^2}{2k} \quad (3.74)$$

Qu'en est-il maintenant de l'ensemble de ces équations lorsque l'interaction de double échange est prise en compte et influe sur le magnétisme du système considéré?

III.3.2.ii Couplage vibronique et interaction de double échange

Dans l'étude des propriétés des systèmes à valence mixte [58,59,60], il s'avère important de rendre compte de la compétition entre deux phénomènes :

- Le transfert électronique gouverné par le terme B qui favorise la délocalisation électronique
- Le couplage vibronique gouverné par l'énergie de piégeage $\Delta E_{vib} = \lambda^2 / 2k$, favorisant la localisation de l'électron supplémentaire par distorsion dissymétrique des sphères de coordination A et B.

Selon les magnitudes respectives de ces deux termes, il est possible de classer les composés à valence mixte en trois groupes distincts et nous retrouvons dès lors la classification de Robin et Day que nous avons précédemment introduite.

Considérons de nouveau le système dimérique à valence mixte noté A-B possédant un électron célibataire et dont les sites sont chimiquement équivalents ($E_a^0 = E_b^0 = E^0$).

D'un point de vue formel, l'équation 3.58 appliquée au traitement du couplage vibronique au sein du dimère A-B subissant le phénomène de résonance électronique conduit aux racines d'énergies suivantes :

$$E^\pm(S) = \frac{J_{ab}}{2} S(S+1) + \frac{I}{2} k Q^2 \pm \sqrt{\left(\frac{\lambda Q}{\sqrt{2}} \right)^2 + B^2 (S+1/2)^2} \quad (3.75)$$

Focalisons-nous sur la racine de plus basse énergie $E^-(S)$ et déterminons la valeur de la coordonnée vibrationnelle optimale Q_{opt}^- :

$$\frac{\partial E^-(S)}{\partial Q} = f(Q) = kQ - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 Q}{\sqrt{\left(\frac{\lambda Q}{\sqrt{2}}\right)^2 + B^2(S + I/2)^2}} = 0 \quad (3.76)$$

$$\text{Nous obtenons } \Rightarrow f(Q) = Q \left(k - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\sqrt{\left(\frac{\lambda Q}{\sqrt{2}}\right)^2 + B^2(S + I/2)^2}} \right) = 0 \quad (3.77)$$

Deux solutions sont alors possibles pour la fonction $f(Q)$:

- La valeur optimale de la coordonnée vibrationnelle Q_{opt}^- vaut zéro ce qui correspondra à un minimum de la courbe d'énergie potentielle E^- comme nous le verrons dans la suite de ce paragraphe.
- Le terme fonction des paramètres de couplage vibronique λ et de double échange B s'annule pour :

$$f(Q) = 0 \Rightarrow \sqrt{\left(\frac{\lambda Q}{\sqrt{2}}\right)^2 + B^2(S + I/2)^2} = \left(\frac{\lambda^2}{2k}\right) = \Delta E_{vib} \quad (3.78)$$

$$\text{On aboutit ainsi à : } \frac{1}{2}(\lambda Q)^2 = \Delta E_{vib}^2 - B^2(S + I/2)^2 \quad (3.79)$$

Deux cas de figure peuvent alors se présenter :

- Pour chaque état de spin S et chaque valeur de B satisfaisant la condition $\Delta E_{vib} \geq B(S + I/2)$, la dérivée de l'énergie en fonction de la coordonnée de vibration Q admet une solution réelle et la valeur optimale Q_{opt}^- est donnée par :

$$Q_{opt}^- = \pm \frac{\sqrt{2}}{\lambda} \sqrt{\Delta E_{vib}^2 - B^2(S + I/2)^2} \quad (3.80)$$

La courbe $E^-(S)$ admet alors deux minima correspondant à des puits d'énergie potentielle et présente un extrema en $Q = 0$ équivalant à une barrière de potentiel comme le montre la figure 3.24.

Il existe dès lors un nouveau mécanisme pour décrire le processus $A^\bullet - B \leftrightarrow A - B^\bullet$ consistant en un saut de l'électron itinérant au-delà de la barrière de potentiel ce qui requiert une énergie E_θ nommée énergie thermique et définie par :

$$E_\theta = E^+(Q=O) - E_{min}^- \quad (3.81)$$

où E_{min}^- correspond au minimum de l'énergie définie dans l'équation 3.73.

Nous obtenons ainsi :

$$E_\theta = (\lambda^2 / 4k) + [B^2(S + 1/2)^2 / (\lambda^2 / k)] - B(S + 1/2) \quad (3.82)$$

L'électron supplémentaire peut être transféré d'un site à un autre sous l'effet d'une transition optique. L'énergie nécessaire à ce processus est donnée par l'équation 3.73 avec $E_{opt}(S) = (\lambda^2 / k)$ et son intensité est proportionnelle à B^2 .

Dans ces conditions, le couplage vibronique est suffisamment fort pour que le dimère à valence mixte A-B considéré appartienne à la classe II de Robin et Day : les valences du système sont piégées et l'électron itinérant est partiellement localisé sur un des deux sites de la molécule.

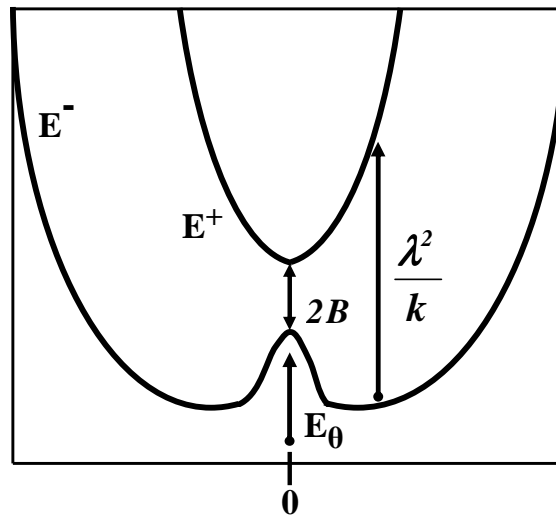


Figure 3.24 : Courbes d'énergie potentielle du dimère A-B pour $\Delta E_{vib} \geq B(S + 1/2)$

Dans le cas général des dimères à valence mixte de classe II vérifiant la condition $\Delta E_{vib} \geq B(S + 1/2)$ et pour l'ensemble des valeurs de spin électronique total S que peut prendre le système magnétique, les énergies potentielles minimales relatives à la courbe $E^-(S)$ peuvent être définies comme :

$$E^-(S) = \frac{J_{ab}}{2} S(S + 1) - \left(\frac{B^2}{2\Delta E_{vib}} \right) S(S + 1) \quad (3.83)$$

Dans l'équation 3.83, le terme $-B^2 / \Delta E_{vib}$ est un terme de type Heisenberg apportant une contribution ferromagnétique J_{ferro} au système considéré et permettant de définir l'hamiltonien effectif de Heisenberg suivant :

$$J_{eff} = J_{Heis} + J_{ferro} \quad (3.84)$$

Nous reviendrons par la suite sur le concept d'hamiltonien effectif qui se révélera fondamental pour les calculs que nous avons réalisés dans le cadre de ce travail de thèse. Par ailleurs, il est à noter que cette formulation était une approximation dans le cadre du traitement de l'asymétrie statique tandis qu'il s'agit ici d'une expression exacte dans le cas du traitement relatif au couplage vibronique seul. Nous y reviendrons par la suite notamment lorsque nous aborderons la section Résultats du manuscrit.

- Pour chaque état de spin S et chaque valeur de B satisfaisant la condition $\Delta E_{vib} \leq B(S + 1/2)$, le deuxième terme de la dérivée de l'énergie en fonction de la coordonnée de vibration Q n'admet aucune solution réelle. La courbe $E^-(S)$ admet alors un unique minimum d'énergie potentielle en $Q_{opt}^- = 0$ comme le montre la figure 3.25.

En comparaison du cas précédent, la barrière d'énergie a donc disparu et le processus optique lié au transfert de l'électron supplémentaire entre les deux sites est maintenant à l'origine d'une bande d'absorption caractéristique nommée bande d'intervale. L'énergie de cette bande est proportionnelle à $2B$ et l'intensité de cette bande est maximale sur le spectre d'absorption.

Dans ces conditions, le terme de double échange domine de sorte que le dimère à valence mixte A-B appartient à la classe III de Robin et Day. L'électron supplémentaire est complètement délocalisé entre les deux sites qui sont de plus strictement équivalents du point de vue structural. Il est alors impossible de distinguer les valences respectives des atomes métalliques.

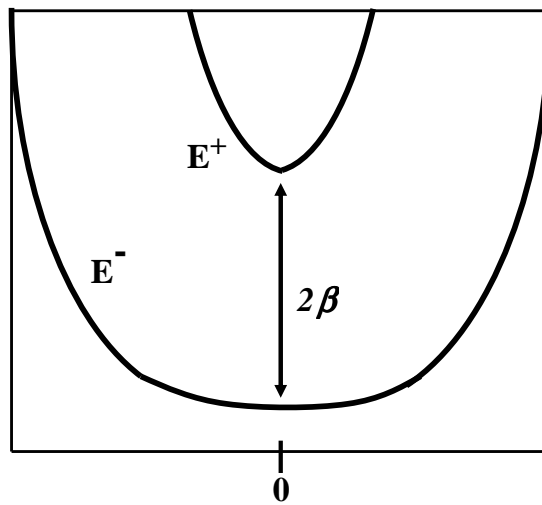


Figure 3.25 : Courbes d'énergie potentielle du dimère A-B pour $\Delta E_{vib} \leq B(S + 1/2)$

- Considérons maintenant le cas intermédiaire suivant :

$$B(S_{MIN} + 1/2) \leq \Delta E_{vib} \leq B(S_{MAX} + 1/2)$$

où S_{MIN} et S_{MAX} correspondent aux valeurs limites de spin électronique total pouvant être admises par le système dimérique à valence mixte $A-B$.

Cette condition est vérifiée par des composés appartenant à la classe II de Robin et Day tels que les dimères fer-soufre. Au sein de tels composés, les interactions électroniques effectives qui se produisent dépendent du spin total S de la molécule. De manière générale, les valences du système sont principalement piégées mais il existe une probabilité non nulle quant au saut de l'électron d'un site à l'autre. On va ainsi passer de façon discrète d'une situation de localisation à une situation de délocalisation de l'électron itinérant entre les deux sites de la molécule.

Pour les valeurs de spin minimal ($S = 3/2, 1/2$), les valences sont piégées et les courbes d'énergies $E^-(S)$ décrivant le système fer-soufre présentent deux minima séparés par la barrière de potentiel située au point $Q = 0$.

Pour les valeurs de spin maximal ($S = 9/2, 7/2$), les valences sont délocalisées et les courbes d'énergies $E^-(S)$ décrivant le système fer-soufre admettent un point minimum unique en $Q = 0$.

Nous avons représenté ces différents cas sur la figure suivante :

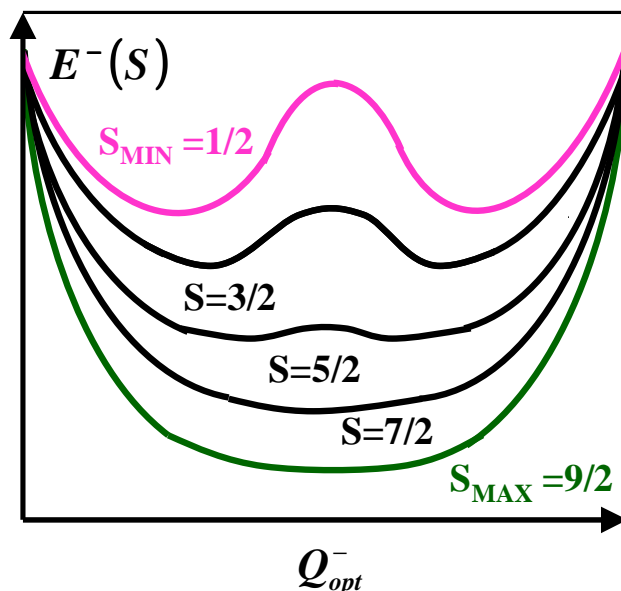


Figure 3.26 : Courbes d'énergie potentielle des états de spin du dimère fer-soufre réduit

Nous venons ainsi de voir les effets respectifs de l'asymétrie statique d'une part et du couplage vibronique d'une autre part. La question que l'on peut naturellement se poser est : qu'en est-il lorsque l'on souhaite traiter le cas général d'un dimère à valence mixte pour lequel toutes les contributions sont actives et doivent être prises en compte?

III.3.3. Couplage des effets dynamiques et statiques

Nous allons considérer le cas des composés à valence mixte réels [62]. Ceux-ci sont généralement le siège d'interactions magnétiques et peuvent présenter une asymétrie statique notée ΔE_{stat} dès lors que les deux sites A et B sont inéquivalents et ce, pour différentes raisons comme nous l'avons vu plus haut dans ce chapitre.

▪ En l'absence de double échange

Plaçons-nous dans le cas d'un système dimérique à valence mixte noté A-B possédant un électron célibataire. En premier lieu, on suppose que le cluster A-B ne subit aucune interaction résonante et que les sites A et B sont peu symétriques voire totalement asymétriques d'où : ($E_a^0 \neq E_b^0$ et $(E_a^0 - E_b^0) = \Delta E_{stat}$).

Nous pouvons représenter de manière schématique les courbes d'énergie potentielle décrivant chacun des sites magnétiques A et B en fonction de la coordonnée vibrationnelle Q^- relative à l'état fondamental du système :

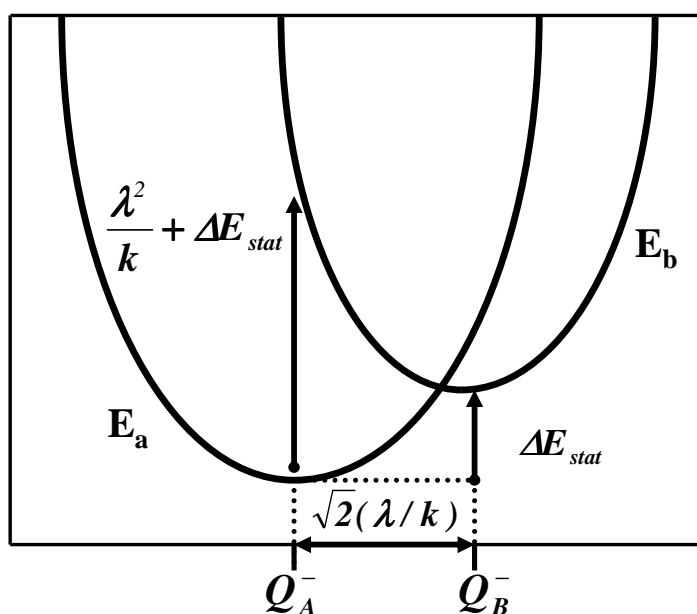


Figure 3.27 : Courbes d'énergie potentielle du dimère A-B ($B = 0$ & $\Delta E \neq 0$)

Le paramètre de distorsion vibrationnelle Q_i^- permet de rendre compte des changements qui surviennent dans l'environnement du site i lorsque l'on passe, par exemple, d'un état oxydé à un état réduit au sein du cluster A-B. Ce phénomène s'accompagne généralement de modifications structurales telles que des variations de distances métal-ligand ou encore des réarrangements du solvant autour du cluster considéré.

Les courbes ci-dessus sont fonctions cette fois-ci de trois paramètres :

- La pente k des courbes d'énergie potentielle au niveau de leurs minima respectifs
- La séparation entre ces deux minima le long de la coordonnée Q^-
- L'écart relatif entre les deux courbes E_a et E_b noté ΔE_{stat} provenant d'un environnement asymétrique et permettant de rendre compte d'une préférence statique de l'électron supplémentaire à être accueilli par un site plutôt qu'un autre.

Si l'on se place au minimum d'énergie de la courbe E_a , on constate que l'énergie du site B est de $\Delta E = \Delta E_{vib} + \Delta E_{stat}$ au dessus de celle du site A. ΔE est définie comme l'énergie totale de localisation de l'électron supplémentaire au sein de laquelle le terme ΔE_{vib} est défini comme la contribution vibronique (liée à l'énergie de piégeage λ^2/k) tandis que le terme ΔE_{stat} est défini comme la contribution asymétrique statique. En première approximation, ces deux contributions – vibronique et statique – seront considérées comme additives et l'expression donnée pour ΔE correspond à la situation pour laquelle le couplage vibronique domine : cela signifie que la géométrie du système reste proche de celle définie en Q_A^- .

▪ *En présence de double échange*

Tenons compte maintenant du phénomène de résonance électronique. Nous retrouvons alors la matrice des énergies relatives aux sites magnétiques A et B de l'équation 3.57 appliqué cette fois-ci au cas d'une asymétrie locale entre les deux sites tel que : $E_a^0 \neq E_b^0$ en présence de couplage vibronique.

D'un point de vue formel, l'équation 3.58 appliquée au dimère à valence mixte A-B dans les conditions précitées conduit aux racines d'énergies suivantes :

$$E^\pm(S) = \frac{J_{Heis}}{2} S(S+1) + \frac{kQ^2}{2} \pm \sqrt{\left(\Delta E_{stat} + \frac{\lambda Q}{\sqrt{2}}\right)^2 + B^2(S+1/2)^2} \quad (3.85)$$

Posons : $\Delta r(S) = Q_{opt} / \sqrt{2}$ et $\Delta r_{vib} = \lambda / 2k$; ces paramètres permettent de rendre compte des variations de rayon des sphères de coordination de chacun des sites magnétiques au sein du dimère A-B. En l'absence de l'interaction de double échange ($B=0$), nous serons en présence de deux minima en $Q^- = \pm \lambda / (k\sqrt{2})$ pour le cas $\Delta E_{stat} < \Delta E_{vib}$ tandis que l'on sera en présence d'un seul minimum en $Q^- = \lambda / (k\sqrt{2})$ pour le cas $\Delta E_{stat} > \Delta E_{vib}$.

Lorsque l'on réintroduit le terme de délocalisation électronique, on se rend compte que la recherche d'une formulation analytique de $\Delta r(S)$ est difficile.

D'un point de vue qualitatif, on s'attend de nouveau à obtenir $\partial E^-(S) / \partial Q = 0$ et deux valeurs optimales de la coordonnée vibrationnelle Q^- pour le cas des faibles valeurs de ΔE_{stat} . Pour de plus importantes valeurs de ΔE_{stat} , on attend de nouveau une seule valeur optimale pour Q^- telle que l'on ait $\Delta r(S) > 0$.

Cette partie sera davantage développée au sein de la section Résultats de ce manuscrit. Nous nous focaliserons principalement sur la modélisation du couplage vibronique en présence de double échange et d'asymétrie statique au sein des clusters fer-soufre. Nous nous intéresserons à l'évolution des différents formalismes que nous avons présentés lors du traitement de l'asymétrie locale au sein de dimères à valence mixte. Nous prêterons un intérêt tout particulier à celui qui est lié à la formulation d'un hamiltonien effectif de Heisenberg (voir les équations 3.65 et 3.83). Nous nous emploierons également à quantifier les valeurs respectives des termes ΔE_{vib} et ΔE_{stat} dont le principal effet sera de contrer les effets de délocalisation électronique liées au terme B en piégeant l'électron supplémentaire sur un site privilégié du dimère fer-soufre. Nous étudierons enfin les effets de ces contributions de localisation et de délocalisation électroniques sur les propriétés magnétiques et spectroscopiques des clusters fer-soufre.

Références bibliographiques

1. L. Néel, "Nobel Lectures, Physics 1963-1970". Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1972.
2. A. Bencini et D. Gatteschi, "EPR of Exchange Coupled Systems ". Springer Verlag, Berlin, 1990.
3. H. A. Kramers, *Physica* **1**, 182 (1934).
4. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
5. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959).
6. P. W. Anderson, *Solid State Phys* **14**, 99 (1963).
7. J. Yamashita, *J. Phys. Soc.* **9**, 339 (1954).
8. J. Yamashita, *Prog. Theoret. Phys.* **12**, 808 (1954).
9. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
10. J. B. Goodenough, *Phys. Chem. Solids* **6**, 287 (1958).
11. J. Kanamori, *Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
12. W. Heisenberg, *Z. Physik* **49**, 619 (1928).
13. W. Heisenberg, *Z. Physik* **38**, 411 (1926).
14. P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **A123**, 714 (1929).
15. J. H. Van Vleck, "The Theory of Electronic and Magnetic Susceptibilities". Oxford University, London 1932.
16. I. E. Dzialoshinskii, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
17. T. Moriya, *Phys. Rev.* **120** (1960).
18. R. K. Nesblet, *Phys. Rev.* **4**, 87 (1958).
19. R. K. Nesblet, *Phys. Rev.* **119**, 658 (1960).
20. J.-M. Mouesca, *J. Chem. Phys.* **113**, 10505 (2000).
21. O. Kahn, "Molecular Magnetism". VCH, New York, 1993.
22. O. Kahn and B. Briat, *J. Chem. Soc. Trans.* **2**, 268 (1976).
23. W. Heitler and F. London, *Z. Physik* **44**, 455 (1927).
24. P. J. Hay, J. C. Thibault, and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4884 (1975).
25. L. Noodleman, *J. Phys. Chem.* **74**, 5737 (1981).
26. L. Noodleman and J. G. Norman, *J. Chem. Phys.* **70**, 4903 (1979).
27. L. Noodleman and D. A. Case, *Adv. Inorg. Chem.* **38**, 423 (1992).

28. J. R. Hart, A. K. Rappé, S. M. Gorun, and T. H. Upton, *J. Phys. Chem.* **96**, 6255 (1992).
29. J. R. Hart, A. K. Rappé, S. M. Gorun, and T. H. Upton, *J. Phys. Chem.* **96**, 6264 (1992).
30. A. R. Edmonds, "Angular Momentum in Quantum Mechanics". Princeton, New Jersey, 1957.
31. E. Ruiz, S. Alvarez, J. Cano, and V. Polo, *J. Chem. Phys.* **123**, 164110 (2005).
32. E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, and P. Alemany, *J. Comp. Chem.* **20**, 1391 (1999).
33. L. Noodleman, C. Y. Peng, D. A. Case, and J.-M. Mouesca, *Coord. Chem. Rev.* **144**, 199 (1995).
34. L. Noodleman, T. L. Lovell, T., F. Himo, and R. A. Torres, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **6**, 259 (2002).
35. L. Noodleman, D. A. Case, B. Lamotte, and J.-M. Mouesca, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 11898 (1994).
36. C. Zeener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
37. P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
38. E. Münck, G. C. Papaefthymiou, K. K. Surerus, J. J. Girerd, and L. Que, Metal Clusters in Proteins, *Ed. ACS Symposium Series 372, Washington* **109**, 4703 (1988).
39. G. C. Papaefthymiou, J. J. Girerd, J. J. G. Moura, I. Moura, and E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4703 (1987).
40. M. B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.* **10**, 247 (1967).
41. L. Noodleman and E. J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2316 (1984).
42. J. J. Girerd, *J. Chem. Phys.* **79**, 1766 (1983).
43. G. Blondin and J.-J. Girerd, *Chem. Rev.* **90**, 1359 (1990).
44. X.-Q. Ding, E. Bill, A. X. Trautwein, and H. Winkler, *J. Chem. Phys.* **99**, 6421 (1993).
45. S. G. Loyd, R. Franco, J. J. G. Moura, I. Moura, and B. H. Huynh, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 9892 (1996).
46. B. R. Crouse, J. Meyer, and M. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9612 (1995).
47. C. Achim, M. P. Golinelli, E. L. Bominaar, J. Meyer, and E. Munck, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8168 (1996).
48. H. Beinert, R. H. Holm, and E. Münck, *Science* **277**, 653 (1997).
49. G. Fischer, The Vibronic Coupling - The Interaction between the Electronic and Nuclear Motions, *Academic Press, New York* (1984).
50. P. Day and B. Mayoh, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2885 (1972).
51. N. S. Hush, *Chem. Phys.* **10**, 361 (1975).
52. S. B. Piepho, E. R. Krausz, and P. N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2996 (1978).
53. S. A. Borshch and I. B. Bersucker, *Adv. Chem. Phys.* **81**, 703 (1992).
54. S. B. Piepho, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6319 (1988).
55. S. B. Piepho, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4197 (1990).
56. D. R. Gamelin, E. L. Bominaar, M. L. Kirk, K. Wieghardt, and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8085 (1996).
57. K. Y. Wong and P. N. Schatz, *Prog. Inorg. Chem.* **28**, 369 (1981).
58. S. A. Borshch, E. L. Bominaar, G. Blondin, and J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 5155 (1993).
59. E. L. Bominaar, Z. Hu, E. Münck, J.-J. Girerd, and S. A. Borshch, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6967 (1995).
60. E. L. Bominaar, C. Achim, S. A. Borshch, J. J. Girerd, and E. Münck, *Inorg. Chem.* **36**, 3689 (1997).
61. J. M. Mouesca, and B. Lamotte, *Coord. Chem. Rev.* **178-180**, 1573 (1998).
62. L. Noodleman, D. A. Case, B. Lamotte, and J.-M. Mouesca, *J. B. I. C.* **1**, 177 (1996).

Chapitre IV

Spectroscopies et Hamiltonien de spin

CHAPITRE IV

Spectroscopies et Hamiltonien de spin

Lors du chapitre précédent, nous nous sommes intéressée à la description des propriétés magnétiques de composés contenant des ions métalliques de transition. Afin de décrire les différents types d'interactions dont ces systèmes sont le siège, nous nous sommes attachée à développer les phénomènes d'échange, de délocalisation et localisation électronique ainsi que leurs concepts et formulations théoriques respectives.

Nous allons maintenant présenter les différentes techniques spectroscopiques permettant de caractériser des systèmes magnétiques. Ces méthodes peuvent se distinguer les unes des autres par le type de données auxquelles elles vont donner accès. Pour l'étude de composés contenant des ions métalliques de fer qui font l'objet de ce travail de thèse, nous allons nous focaliser sur deux méthodes de choix :

- La Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique se base sur l'interaction entre un champ magnétique et un moment magnétique permanent d'origine électronique. Elle fournit des informations relatives à la densité de spin des sites magnétiques possédant des électrons non appariés.
- La Spectroscopie Mössbauer se base sur l'absorption résonnante de rayons gamma par certains atomes. Elle fournit des informations relatives à la densité de charge des noyaux magnétiques de fer.

Avant toute autre chose, la description quantique d'un système magnétique passe par l'introduction du concept d'hamiltonien de spin dont les différents termes vont nous permettre d'accéder aux différentes grandeurs physiques qui sont liées aux deux techniques spectroscopiques précitées.

IV. 1. Hamiltonien de spin

L'énergie d'un atome ou d'un radical contenant des électrons non appariés et dont les noyaux possèdent des spins non nuls peut être exprimée sous la forme d'un hamiltonien fondamental ou hamiltonien atomique H_{atom} dont les fonctions propres et les valeurs propres sont sensées décrire tous les états possibles du système. Lorsque envisage une étude faisant appel à des techniques telles que la Résonance Paramagnétique Electronique ou la Spectroscopie Mössbauer, il est alors possible de décrire les systèmes précités grâce à un hamiltonien phénoménologique fictif ou hamiltonien de spin H_{sp} . Celui-ci est construit en utilisant la théorie des perturbations dégénérées et agit exclusivement dans le sous-espace de l'état fondamental du système étudié. De manière formelle, l'hamiltonien de spin correspond donc à une vision restreinte de l'hamiltonien fondamental [1,2] :

$$H \rightarrow H_{atom} \rightarrow H_{sp} \quad (4.1)$$

• Signification et origine des termes de l'hamiltonien atomique

L'hamiltonien atomique est défini comme suit :

$$H_{atom} = H_{el} + H_{CF} + H_{SO} \quad (4.2)$$

H_{el} est l'hamiltonien électronique, H_{CF} est le terme de champ cristallin et H_{LS} est l'interaction de spin-orbite. Ces différents termes ont été préalablement introduits au chapitre II de ce manuscrit (voir équation 2.2, 2.18 et 2.13).

• **Signification et origine des termes de l'hamiltonien de spin**

L'hamiltonien de spin est défini comme suit :

$$H_{sp} = H_{ex} + H_{Ze} + H_{SS} + H_{hf} \quad (4.3)$$

- H_{ex} est l'interaction d'échange définie comme :

$$H_{ex} = \vec{S}_a \cdot \vec{J}_{ab} \cdot \vec{S}_b = J_{ab} \cdot \vec{S}_a \cdot \vec{S}_b + \vec{S}_a \cdot \vec{D}_{ab}^{ex} \cdot \vec{S}_b + \vec{d}_{ab} [\vec{S}_a \times \vec{S}_b] \quad (4.4)$$

Ce terme a été présenté dans le chapitre IV pour le cas des systèmes couplés magnétiquement. \vec{J}_{ab} est un tenseur dyadique pouvant être décomposé en trois termes distincts : un premier terme isotrope associé au scalaire J_{ab} qui est la constante d'échange caractérisant la force de l'interaction entre les sites magnétiques a et b ; un second terme anisotrope \vec{D}_{ab}^{ex} qui est un tenseur symétrique à trace nulle caractérisant la contribution à l'interaction d'éclatement à champ nul anisotrope et un troisième et dernier terme \vec{d}_{ab} qui est un vecteur polaire caractérisant l'interaction antisymétrique du système.

- H_{Ze} est le terme Zeeman électronique défini par :

$$H_{Ze} = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = \beta_e \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (4.5)$$

Ce terme est quantifié par le tenseur \vec{g} et désigne l'effet d'un champ magnétique externe \vec{B} sur un système possédant des électrons non appariés et donc un moment magnétique électronique $\vec{\mu}_e$ représenté par le moment cinétique de spin \vec{S} . Ce terme trouve sa source dans l'interaction de spin-orbite, ce qui donnera lieu aussi à une contribution à l'interaction d'éclatement à champ nul \vec{D}^{SO} (voir ci-dessous).

- H_{SS} est le terme d'interaction spin-spin que nous définirons ultérieurement. Il permet de décrire la contribution dipolaire magnétique \vec{D}_{ab}^{dip} à l'interaction totale d'éclatement à champ nul \vec{D}_{ab} dans le cas de systèmes possédant plusieurs spins électroniques. Au final, on obtient donc la relation :

$$\vec{D} = \vec{D}_{ab}^{ex} + \vec{D}^{SO} + \vec{D}_{ab}^{dip} \quad (4.6)$$

- H_{hf} est le terme d'interaction hyperfine défini comme :

$$H_{hf} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (4.7)$$

Ce terme permet de décrire l'interaction au sein d'un système entre les spins électroniques décrits par le vecteur \vec{S} et les spins nucléaires décrits par le vecteur \vec{I} ce qui est l'origine d'un tenseur hyperfin noté \tilde{A} . Nous ne traiterons pas cette contribution car elle n'intervient pas dans le présent travail de thèse.

Les figures suivantes permettent de faire le point sur les différentes interactions présentées ci-dessus et qui peuvent se produire au sein d'un atome ou d'un radical contenant des électrons non appariés et dont les noyaux possèdent des spins non nuls.

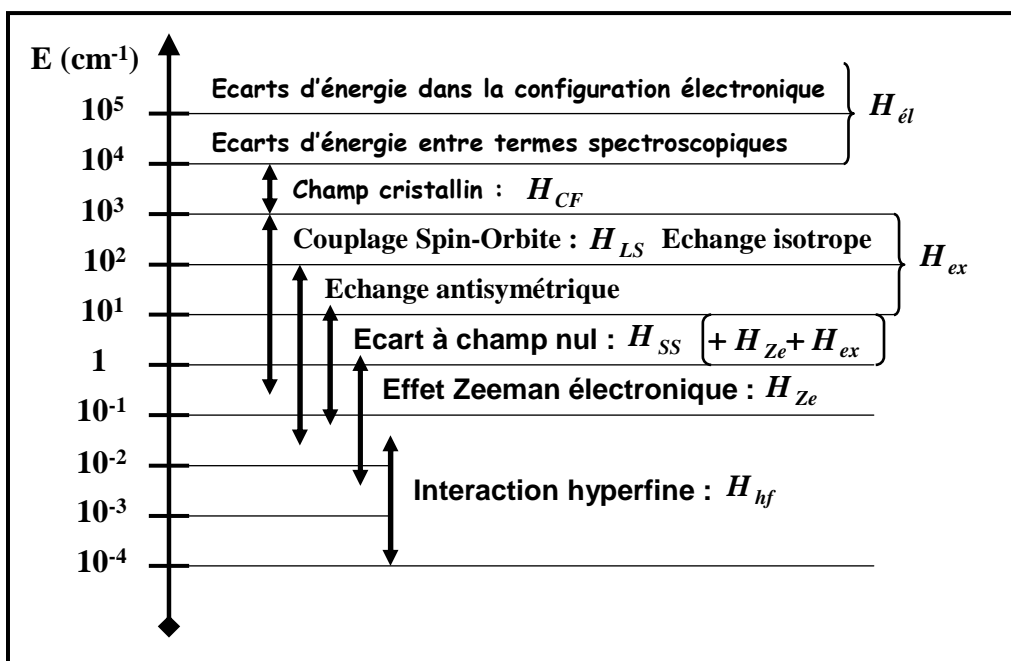


Figure 4.1 : Gammes énergétiques de ces différentes interactions

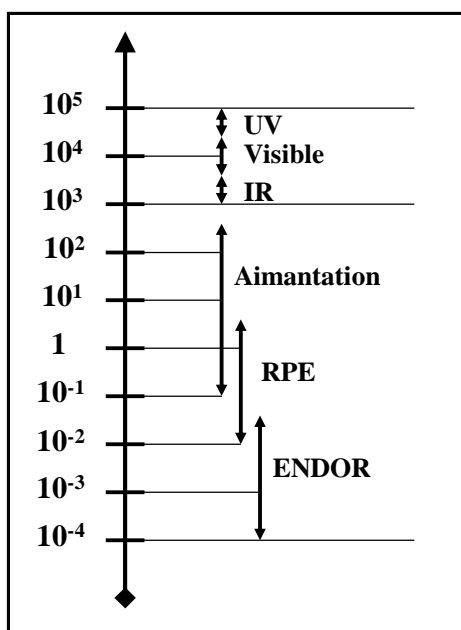


Figure 4.2 : Techniques spectroscopiques pour la caractérisation de ces interactions

IV. 2. La spectroscopie RPE

IV.2.1. Introduction

Lorsqu'un électron, possédant un moment magnétique, est placé dans un champ magnétique, le moment magnétique s'oriente dans différentes directions correspondant à différents états d'énergie. Les transitions entre ces états sont induites par l'absorption d'ondes électromagnétiques de fréquences appropriées, pour l'électron, dans la région des micro-ondes : c'est le phénomène de Résonance Paramagnétique Electronique ou RPE. La RPE est une technique essentielle pour l'observation des entités moléculaires contenant des électrons non appariés ou plus généralement un moment de spin, c'est-à-dire des formes radicalaires ou des centres contenant des métaux de transition tels que le fer. Un électron non apparié possède un moment magnétique défini par la relation $\mu_e = -g_e \beta_e S$ où g_e est le facteur de Landé de l'électron libre, β_e le magnéton de Bohr et S le nombre quantique de spin électronique.

L'électron non apparié associé à une orbitale moléculaire ou atomique possède un facteur g différent de g_e : l'écart entre ces deux quantités résulte du couplage entre les moments de spin et les moments orbitaux que l'on nomme couplage spin-orbite. Ce couplage est anisotrope, ce qui signifie que le facteur g résultant devient une grandeur tensorielle composée de 3 valeurs propres notées g_x, g_y, g_z .

Pour étudier des systèmes telles que les protéines, les échantillons peuvent être préparés sous la forme d'une solution gelée. Dans une telle situation, les sites paramagnétiques n'ont pas d'orientation préférentielle : le spectre RPE est la somme des spectres de tous les sites au même moment. Le spectre obtenu expérimentalement est la dérivée du signal d'absorption. Les transitions observées sur le spectre correspondent aux points d'inflexion et à l'extrémum du spectre d'absorption (g_x, g_y, g_z) comme le montre la figure suivante :

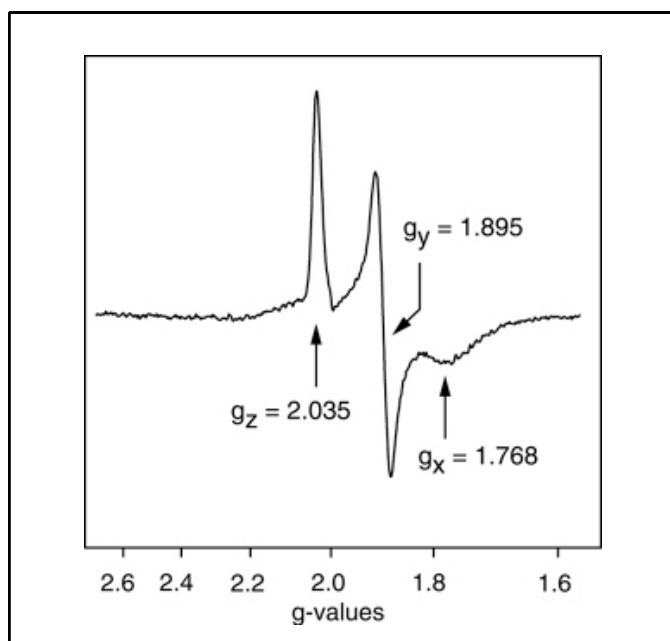


Figure 4.3 : Exemple type de spectre résultant d'une expérience de RPE

(Protéine Rieske issue de l'archée *Solfobolus acidocaldarius*, 15K, source : Univ. Lübeck)

Une expérience de Résonance Paramagnétique Electronique va permettre de déterminer le tenseur \tilde{g} ou, à défaut, les trois composantes individuelles (g_x , g_y , g_z) d'un composé donné. A partir de cette grandeur, il est possible d'obtenir de nombreuses informations sur l'entité étudiée : on peut notamment accéder à sa structure électronique (état de spin fondamental), à sa géométrie (nombre ou nature des ligands qui coordonnent le site métallique) ou encore à certaines de ses propriétés physiques (potentiel redox). Pour un composé donné, le spectre RPE résultant peut ainsi être modifié au niveau de la valeur du facteur g mesuré qui est fonction de la structure du centre métallique, la nature des ligands environnant le site magnétique ou la force du couplage spin-orbite qui s'exerce. On peut également observer une variation des raies du spectre lorsqu'il existe des couplages hyperfins avec le noyau du métal ou d'autres atomes du composé étudié ce qui se traduira, dans la pratique, par un éclatement du spectre comme nous le verrons plus loin. Le dernier facteur susceptible de modifier l'allure générale d'un spectre RPE est la présence de plusieurs spins électronique interagissant entre eux, nous traiterons ce cas de figure dans la suite de ce chapitre.

Nous allons dès à présent développer le principe fondamental qui est à l'origine de cette technique spectroscopique : il s'agit de l'effet Zeeman électronique.

IV.2.2. L'effet Zeeman électronique

Appliqué au cas d'un système isotrope, le terme "Effet Zeeman" désigne l'effet d'un champ magnétique externe \vec{B} sur un système possédant un moment magnétique électronique $\vec{\mu}_e$. Si l'on s'intéresse au cas d'un système tel que l'électron libre de spin électronique \vec{S} , on a :

$$\vec{\mu}_e = \gamma \frac{h}{2\pi} \vec{S} = -g\beta_e \vec{S} \quad (4.8)$$

où h désigne ici la constante de Planck, γ est le rapport gyromagnétique, β_e le magnéton de Bohr ($9.2740 \cdot 10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$) et g le facteur de Landé ($g = g_e = 2.0023$ pour l'électron libre). En présence d'un champ magnétique, ce système, traité dans la cadre de la mécanique classique, possèdera une énergie donnée par :

$$E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = g\beta_e \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (4.9)$$

Pour un système quantique, les énergies correspondent aux valeurs propres de l'hamiltonien :

$$H_{Ze} = g\beta_e \vec{B} \cdot \vec{S} = g\beta_e [B_x S_x + B_y S_y + B_z S_z] \quad (4.10)$$

Le champ \vec{B} créé par l'électroaimant du spectromètre RPE possède une direction fixe dans l'espace. Le spin électronique étant quantifié et, en choisissant comme axe de quantification la direction du champ magnétique, on déduit les niveaux d'énergie du système, appelés niveaux Zeeman :

$$E(M_S) = g\beta_e B M_S \quad \text{avec } M_S = \pm 1/2 \quad (4.11)$$

Outre le champ magnétique \vec{B} , le spectromètre RPE comporte un dispositif (klystron) engendrant une onde électromagnétique de fréquence ν . Le tableau suivant donne quelques exemples de fréquences utilisées, la plus répandue correspondant à la bande X.

Bande	Fréquence (GHz)	Longueur d'onde (cm)
S	3.3	9.1
X	9.4	3.2
K	25	1.2
Q	35	0.9

Tableau 4.1 : Fréquences et noms des bandes utilisées en spectroscopie RPE

Lorsqu'un champ magnétique \vec{B} prend une amplitude telle que l'écart entre les deux niveaux Zeeman coïncide avec le quantum d'énergie $h\nu$ de l'onde électromagnétique, cette dernière est absorbée par le système et il se crée un phénomène de résonance. Pour des raisons techniques, c'est en fait le signal de la dérivée qui est observé.

La figure suivante montre les variations d'énergies en fonction du champ magnétique \vec{B} : la partie (a) présente les niveaux d'énergie d'un système de spin électronique $\frac{1}{2}$ placé dans le champ magnétique \vec{B} tandis que la partie (b) schématise le signal en absorption et sa dérivée première en présence d'une radiation électromagnétique de fréquence ν [3].

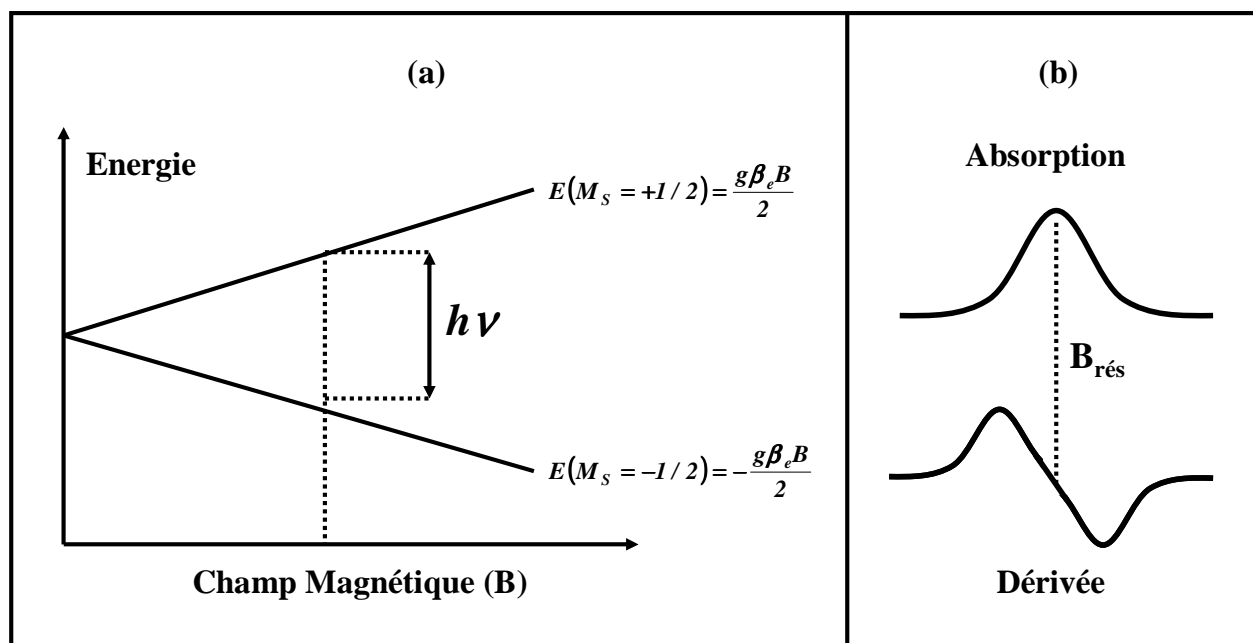


Figure 4.4 : Représentation simplifiée de l'effet Zeeman électronique

On obtient ainsi l'équation fondamentale de la RPE :

$$h\nu = g\beta_e B_{rés} \quad (4.12)$$

Dans la pratique, la fréquence utilisée est mesurée à l'aide d'un fréquencesmètre, le champ résonnant $B_{rés}$ est déterminé expérimentalement : on peut donc en déduire le facteur de Landé g caractéristique du système étudié.

On peut remarquer que la résonance implique deux niveaux de Zeeman : l'un associé à $M_S = -1/2$ et l'autre associé à $M_S = +1/2$. De manière plus générale, il est possible de démontrer qu'une transition RPE implique une variation du moment de spin M_S d'une unité et on peut écrire la règle de sélection suivante :

$$\Delta M_S = \pm 1 \quad (4.13)$$

Intéressons-nous dès à présent aux aspects théoriques qui vont permettre d'accéder à la formulation générale des grandeurs caractéristiques de la spectroscopie RPE.

IV.2.3. Dérivation des grandeurs caractéristiques

Dans le cas d'un système simple tel que l'électron libre, l'effet Zeeman prend la forme de l'hamiltonien de l'équation 4.10. Considérons maintenant le cas de l'électron inséré dans un ion libre. Cet électron est en mouvement sur son orbite autour du noyau de l'ion paramagnétique considéré ce qui est à l'origine du moment cinétique orbital \vec{L} . Ceci nous amène à réécrire l'hamiltonien de l'équation 4.10 comme suit :

$$H_{Ze} = \beta_e \vec{B} (\vec{L} + g_e \vec{S}) \quad (4.14)$$

Cet hamiltonien décrit l'interaction des moments de spin décrits par le vecteur \vec{S} et des moments orbitaux décrits par le vecteur \vec{L} avec un champ magnétique externe \vec{B} . Lorsque cet ion libre est incorporé dans un champ cristallin, on observe la réduction apparente de son moment cinétique orbital conduisant au phénomène de *quenching* ou de blocage du moment cinétique $\vec{L} : L = 0$. Ce blocage ne restera pas total : une partie du moment cinétique orbital peut être restituée sous forme de perturbation grâce à l'interaction de spin-orbite qui réintroduit des contributions orbitales à l'état fondamental via le mélange avec les états excités.

Soit l'hamiltonien total suivant [4] :

$$H = H_0 + H_p \quad (4.15)$$

Le terme H_0 est l'hamiltonien non perturbé permettant de décrire les états propres de l'espèce paramagnétique étudiée :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 |\Psi_0(M_S)\rangle = E_0 |\Psi_0(M_S)\rangle \\ H_0 |\Psi_n(M_S)\rangle = E_n |\Psi_n(M_S)\rangle \end{array} \right. \quad (4.16)$$

Les fonctions $|\Psi_0(M_S)\rangle$ sont les fonctions propres de l'état fondamental du système en l'absence de perturbation. Elles sont égales au produit $|0\rangle |M_S\rangle$ bien que ceci ne soit pas rigoureusement exact. De la même manière, on pose $|\Psi_n(M_S)\rangle$ comme étant égal au produit $|n\rangle |M_S\rangle$ sachant que la fonction $|\Psi_n(M_S)\rangle$ est la fonction propre décrivant le nième état excité du système considéré.

Le terme H_p est l'hamiltonien de perturbation regroupant le terme d'effet Zeeman approprié et l'interaction de spin-orbite tel que :

$$H_{p1} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta_e \vec{B} (\vec{L} + g_e \vec{S}) \quad (4.17)$$

On rappelle que $\lambda = \pm(\zeta_d / 2S)$ avec ζ_d la constante couplage spin-orbite pour les électrons d et S le spin électronique total de l'ion considéré. Le signe est relatif au remplissage de la couche électronique de l'ion métallique.

L'effet du quenching du moment cinétique orbital apparaît maximal lorsque le champ cristallin ne laisse subsister qu'un singulet orbital comme niveau fondamental de l'ion ce qui amène la relation suivante :

$$\langle 0 | L_i | 0 \rangle \text{ avec } i = x, y, z \quad (4.18)$$

Afin de déterminer l'impact des différentes interactions agissant sur le système considéré, un calcul complet est mené en utilisant la méthode de perturbation poussée aux développements de second ordre. Cela revient à résoudre un déterminant d'ordre $(2S + 1)$ dont les éléments de matrice sont :

$$\langle \Psi(M'_S) | H | \Psi(M_S) \rangle = \langle 0, M'_S | H_0 | 0, M_S \rangle + \sum_{n, M''_S} \frac{\langle 0, M'_S | H_p | n, M''_S \rangle \langle n, M''_S | H_p | 0, M_S \rangle}{E_0 - E_n} \quad (4.19)$$

Nous obtenons alors les contributions suivantes :

- Contribution de premier ordre

$$E_{0, M_S}^{(1)} = \sum_n \langle 0, M'_S | g_e \beta_e \hat{B} \cdot \hat{S} | 0, M_S \rangle = g_e \beta_e B M_S \quad (4.20)$$

Cette contribution fait intervenir les éléments diagonaux de la matrice 4.19 et correspond à l'effet Zeeman de l'électron libre.

- Contribution du second ordre

$$E_{0, M_S}^{(2)} = \sum_{M''_S} \frac{\langle 0, M'_S | (\beta_e \hat{B} + \lambda \hat{S}) \hat{L} + g_e \beta_e \hat{B} \cdot \hat{S} | n, M''_S \rangle \langle n, M''_S | (\beta_e \hat{B} + \lambda \hat{S}) \hat{L} + g_e \beta_e \hat{B} \cdot \hat{S} | 0, M_S \rangle}{E_0 - E_n} \quad (4.21)$$

Cette contribution fait intervenir les éléments non diagonaux de la matrice 4.19 et permettent de lier l'état orbital fondamental aux états excités via le moment cinétique orbital. Nous définissons alors la matrice $\tilde{\Lambda}$ dont les éléments sont écrits comme suit :

$$\Lambda_{ij} = \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{L}_i | n \rangle \langle n | \hat{L}_j | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (E_n - E_0 > 0) \quad (4.22)$$

avec E_0 l'énergie de l'état fondamental du système, E_n l'énergie du nième état excité et, par définition, $(E_n - E_0 > 0)$.

La correction totale $\Delta E = \left(E_{0,M_S}^{(1)} + E_{0,M_S}^{(2)} \right)$ peut donc se mettre sous la forme d'un hamiltonien de spin s'écrivant lui-même comme la somme de deux termes ayant pour origine commune l'interaction spin-orbite :

$$H = \beta_e \vec{B} \cdot \tilde{\vec{g}} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \tilde{D}^{SO} \cdot \vec{S} \quad \text{avec : } \begin{cases} \tilde{g} = g_e \cdot \tilde{I}_d - 2\lambda \tilde{\Lambda} \\ \tilde{D}^{SO} = \lambda^2 \tilde{\Lambda} \end{cases} \quad (4.23)$$

Intéressons-nous plus précisément aux deux types de contributions de cet hamiltonien. Tout d'abord, commençons par le terme $\vec{S} \cdot \tilde{D}^{SO} \cdot \vec{S}$: celui-ci définit le terme d'éclatement à champ nul (ou ZFS de l'anglais *Zero Field Splitting*) et se manifeste au sein de systèmes admettant un spin électronique total $S > 1/2$. Cette contribution provient des effets de second ordre au niveau de la structure fine et permet de décrire la levée de dégénérescence $(2S+1)$ de spin en l'absence de champ magnétique. Dans le système d'axes propres, l'écriture développée du terme d'interaction d'éclatement à champ nul est la suivante :

$$H_{ZFS}^{SO} = \vec{S} \cdot \tilde{D}^{SO} \cdot \vec{S} = D_x^{SO} S_x^2 + D_y^{SO} S_y^2 + D_z^{SO} S_z^2 \quad (4.24)$$

De manière générale, cet hamiltonien peut aussi s'écrire :

$$H_{ZFS}^{SO} = D^{SO} [S_z - S(S+1)/3] + E^{SO} (S_x^2 - S_y^2) \quad (4.25)$$

Avec : $D^{SO} = 3\bar{D}_z^{SO}/2$, $E^{SO} = (\bar{D}_x^{SO} - \bar{D}_y^{SO})/2$ et $\bar{D}_i^{SO} = D_i^{SO} - \text{Tr}(\tilde{D}^{SO})$.

A partir de l'équation 4.23, on obtient la relation d'équivalence suivante :

$$\frac{\tilde{D}^{SO}}{\lambda} = \frac{(\tilde{g} - g_e \cdot \tilde{I}_d)}{2} \quad (4.26)$$

Que l'on peut encore écrire [5] :

$$\begin{cases} D^{SO} = (\lambda/2) [g_z - (g_x + g_y)/2] \\ E^{SO} = (\lambda/4) [g_x - g_y] \end{cases} \quad (4.27)$$

Nous allons maintenant nous focaliser sur le terme $\beta_e \vec{B} \cdot \tilde{\vec{g}} \cdot \vec{S}$: celui-ci contient la matrice $\tilde{\vec{g}}$ qui remplace le scalaire g_e , facteur de Landé de l'électron libre dans l'équation 4.14, ce qui a pour effet immédiat d'introduire, au sein du terme d'interaction de Zeeman électronique, une anisotropie $\Delta\tilde{g}$ résultant du mélange d'états excités avec l'état fondamental via l'interaction de spin-orbite :

$$\tilde{\vec{g}} = g_e \cdot \tilde{I}_d + \Delta\tilde{\vec{g}} \quad (4.28)$$

Il est important de remarquer que la matrice $\tilde{\vec{g}}$ est un pseudo-tenseur : seul le carré de cette matrice est un "vrai" tenseur mais par souci de simplicité, nous parlerons toujours de tenseur $\tilde{\vec{g}}$ dans la suite de ce manuscrit.

Dans un cas très général, le tenseur \tilde{g} est une matrice carré symétrique d'ordre deux que nous pouvons écrire comme suit :

$$\tilde{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{xy} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{xz} & g_{yz} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (4.29)$$

Lorsque le repère choisi est celui des axes principaux du tenseur \tilde{g} , la matrice correspondante se limite alors aux trois valeurs propres diagonales $\{g_x, g_y, g_z\}$:

$$\begin{cases} g_x = 2.0023 - 2\lambda \cdot \sum_n \frac{\langle 0|\hat{L}_x|n\rangle\langle n|\hat{L}_x|0\rangle}{E_n - E_0} \\ g_y = 2.0023 - 2\lambda \cdot \sum_n \frac{\langle 0|\hat{L}_y|n\rangle\langle n|\hat{L}_y|0\rangle}{E_n - E_0} \\ g_z = 2.0023 - 2\lambda \cdot \sum_n \frac{\langle 0|\hat{L}_z|n\rangle\langle n|\hat{L}_z|0\rangle}{E_n - E_0} \end{cases} \quad (4.30)$$

Dans le cas des complexes d'ions de transition à couches ouvertes, les états $|0\rangle$ et $|n\rangle$ font référence aux cinq orbitales d permettant de décrire le centre métallique. Lors du chapitre II, nous avons vu que le moment cinétique orbital \vec{L} permettait de "connecter" les orbitales d entre elles via les éléments $\langle 0|\hat{L}_i|n\rangle$ avec $i = x, y, z$. Le tableau suivant présentant l'ensemble des valeurs que peuvent prendre ces éléments :

	\hat{L}_x	\hat{L}_y	\hat{L}_z
$ x^2 - y^2\rangle$	$-i yz\rangle$	$-i xz\rangle$	$2i xy\rangle$
$ xy\rangle$	$i xz\rangle$	$i yz\rangle$	$-2i x^2 - y^2\rangle$
$ yz\rangle$	$i x^2 - y^2\rangle + i\sqrt{3} z^2\rangle$	$i xy\rangle$	$i xz\rangle$
$ xz\rangle$	$-i xy\rangle$	$i x^2 - y^2\rangle - i\sqrt{3} z^2\rangle$	$i yz\rangle$
$ z^2\rangle$	$-i\sqrt{3} yz\rangle$	$i\sqrt{3} xz\rangle$	0

Tableau 4.2 : Eléments de matrice des opérateurs \hat{L}_x , \hat{L}_y et \hat{L}_z sur la base des OA d

La figure 4.5 est le "pentagone magique" : il présente de manière simplifiée l'ensemble des valeurs que peuvent prendre les éléments A_{ii} et donne un accès direct aux valeurs des différentes composantes g_i avec $i = x, y, z$ du tenseur \tilde{g} .

On pose :

$$g_i = g_e - \sum_n \frac{a_{in}\lambda}{E_n - E_0} \quad (4.31)$$

Dans l'équation 4.31, l'indice i indique la direction du champ magnétique \vec{B} et le coefficient a_{ij} est le coefficient de couplage $2A_{ij}$ de l'état fondamental d'énergie E_0 avec l'état excité i d'énergie E_j . Les valeurs respectives des indices i et des coefficients a_{ij} sont indiquées au niveau des flèches de la figure 4.5.

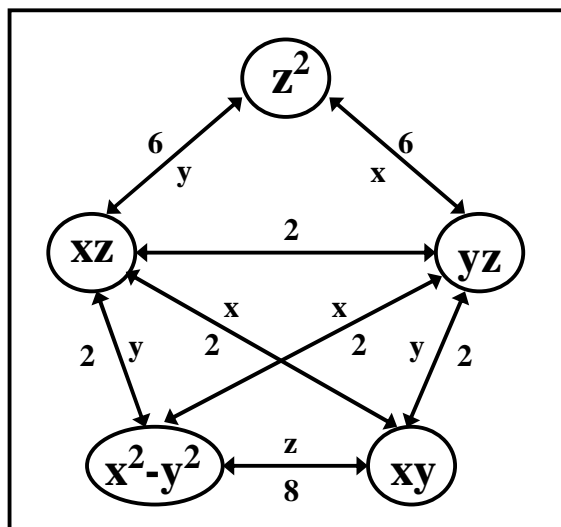


Figure 4.5 : Pentagone magique

IV.2.4. Tenseur \tilde{g} , Eclatement à champ nul et Applications

- Traitement de l'ion ferreux

L'ion ferreux haut spin présente un électron supplémentaire ou sixième électron d non apparié en plus de la couche à demi-pleine. Il est donc possible de calculer les éléments g_{ij} avec $\{i, j = x, y, z\}$ du tenseur \tilde{g} associé à cette entité en s'aidant du tableau 4.2 et de la figure 4.5. Pour cela, nous définissons la quantité Δ_i avec $1 \leq i \leq 4$ comme la différence d'énergie entre l'état fondamental d'énergie E_0 et l'état excité d'énergie E_i .

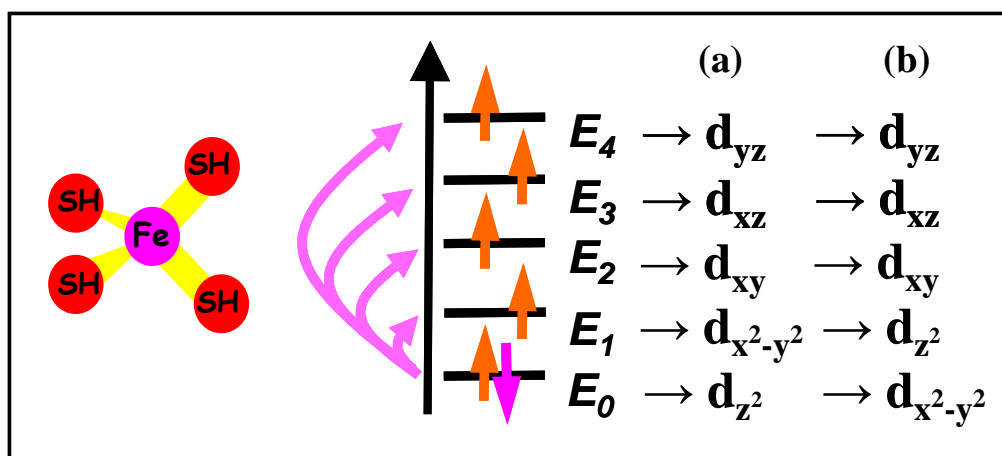


Figure 4.6 : Schéma simplifié des niveaux d'énergie de l'ion ferreux

Supposons que cet ion soit environné de quatre ligands soufrés, il admet alors une symétrie tétraédrique distordue et deux cas de figure peuvent se présenter concernant la nature de son état fondamental :

- Cas (a) : l'état fondamental est associé à une orbitale d_{z^2}

Le tenseur \tilde{g} obtenu peut se mettre sous la forme suivante :

$$\tilde{g} = \begin{bmatrix} g_e - \frac{6\lambda}{\Delta_4} & 0 & 0 \\ 0 & g_e - \frac{6\lambda}{\Delta_3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.32)$$

- Cas (b) : l'état fondamental est associé à une orbitale $d_{x^2-y^2}$

Le tenseur \tilde{g} obtenu peut se mettre sous la forme suivante :

$$\tilde{g} = \begin{bmatrix} g_e - \frac{2\lambda}{\Delta_4} & 0 & 0 \\ 0 & g_e - \frac{2\lambda}{\Delta_3} & 0 \\ 0 & 0 & g_e - \frac{8\lambda}{\Delta_2} \end{bmatrix} \quad (4.33)$$

Quel que soit le cas de figure considéré, les composantes individuelles de tenseur \tilde{g} auront toutes des valeurs supérieures à 2.0023 étant donné que la couche électronique de l'ion considéré est plus qu'à demi pleine ($\lambda < 0$). Dans la pratique, nous verrons par la suite que le cas réel de l'ion ferreux est intermédiaire entre les deux situations que nous venons de traiter : l'état fondamental de cet ion sera décrit comme un mélange des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ ce qui compliquera un peu la forme du tenseur \tilde{g} résultant.

• Traitement du dimère fer-soufre réduit

Un système dimérique est constitué de deux ions magnétiques en interaction qui peuvent eux-mêmes être décrits, en première approximation, comme des monomères isolés. Les propriétés du système couplé résultant s'expriment alors en fonction des grandeurs locales de chacun des ions ou monomères. Si l'on se focalise sur le cas des interactions dépendant du spin électronique, l'hamiltonien total du système magnétique s'écrit comme une somme d'hamiltoniens locaux :

$$H = H_a + H_b + J_{ab} \vec{S}_a \cdot \vec{S}_b \quad (4.34)$$

Appliqué au cas de l'effet Zeeman électronique, cet hamiltonien peut être décrit sur la base des kets $|S_a, M_a\rangle, |S_b, M_b\rangle$:

$$H = \beta_e \vec{B} \cdot \vec{g}_a \cdot \vec{S}_a + \beta_e \vec{B} \cdot \vec{g}_b \cdot \vec{S}_b + J_{ab} \vec{S}_a \cdot \vec{S}_b \quad (4.35)$$

où S_a, S_b sont les nombres quantique de spin de chaque monomère et M_a, M_b les moments de spin correspondants. Sur la base des kets $|S, M\rangle$, la forme équivalente de cette expression 4.35 est la suivante :

$$H = \beta_e \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \frac{J_{ab}}{2} (\vec{S}^2 - \vec{S}_a^2 - \vec{S}_b^2) \quad (4.36)$$

où S est le nombre quantique de spin total et M le moment de spin correspondant.

Le tenseur \vec{g} total du système couplé est donc défini en fonction des tenseurs \vec{g}_i locaux de chaque monomère :

$$\vec{g} = \sum_i K_i \cdot \vec{g}_i = K_a \cdot \vec{g}_a + K_b \cdot \vec{g}_b \quad (4.37)$$

Cette relation est liée au théorème de Wigner-Eckart [6] qui établit une proportionnalité entre la quantité locale S_i et la quantité globale S . Le coefficient K_i correspond à la projection du spin local S_i sur le spin total S . On peut l'exprimer formellement comme :

$$K_i = \frac{\langle \vec{S}_i | \vec{S} \rangle}{\langle \vec{S} | \vec{S} \rangle} \quad \text{avec} \quad \sum_i K_i = 1 \quad (4.38)$$

Soit le cas du dimère fer-soufre réduit contenant un ion ferrique Fe^{3+} de spin électronique local $S_a = 5/2$ et un ion ferreux Fe^{2+} de spin électronique local $S_b = 2$: ces deux ions sont couplés de façon antiferromagnétique ce qui génère de spin électronique total $S = 1/2$. Nous pouvons alors exprimer le tenseur \vec{g} total de ce système comme la somme des tenseurs \vec{g}_i locaux de chacun des ions de fer constitutifs :

$$\vec{g} = K_a \cdot \vec{g}_a + K_b \cdot \vec{g}_b = K_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \vec{g}_{\text{Fe}^{3+}} + K_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \vec{g}_{\text{Fe}^{2+}} \quad (4.39)$$

Nous pouvons expliciter les coefficients de projection K_a et K_b comme suit [7] :

$$\left| \begin{aligned} K_a &= \frac{\langle \vec{S}_a | \vec{S} \rangle}{\langle \vec{S} | \vec{S} \rangle} = \frac{S(S+1) + S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)}{2S(S+1)} \\ K_b &= \frac{\langle \vec{S}_b | \vec{S} \rangle}{\langle \vec{S} | \vec{S} \rangle} = \frac{S(S+1) + S_b(S_b+1) - S_a(S_a+1)}{2S(S+1)} \end{aligned} \right. \quad (4.40)$$

Pour le cas du dimère fer-soufre à valence mixte, nous obtenons :

$$\begin{cases} K_a = \left(\frac{7}{3}\right) \quad \text{et} \quad K_b = \left(\frac{-4}{3}\right) \\ \tilde{g} = \left(\frac{7}{3}\right) \cdot \tilde{g}_{Fe^{3+}} + \left(\frac{-4}{3}\right) \cdot \tilde{g}_{Fe^{2+}} \end{cases} \quad (4.41)$$

Sachant que l'on a :

$$\begin{cases} \tilde{g}_{Fe^{3+}} = (g_e + \Delta g_{iso}) \cdot \tilde{I}_d \\ \tilde{g}_{Fe^{2+}} = (g_e + \Delta g_{iso}) \cdot \tilde{I}_d + \Delta \tilde{g}_{Fe^{2+}} \end{cases} \quad (4.42)$$

L'anisotropie de l'ion ferrique est a priori faible étant donné que celui-ci est de symétrie sphérique. Cependant, l'expérience montre qu'il existe tout de même un léger écart à la valeur de g_e , facteur de Landé de l'électron libre. Cet écart, noté Δg_{iso} , est de l'ordre de 0.02 et il est lié à un effet de covalence entre l'ion ferrique et ses plus proches voisins et fait appel aux transitions de type (ligand-métal). L'anisotropie de l'ion ferreux aura une double origine en raison de la présence d'un sixième électron d non apparié. Nous aurons à la fois la contribution liée aux effets de covalence via les ligands environnants ($\Delta g_{iso} \sim 0.02$) et celle que nous notons $\Delta \tilde{g}_{Fe^{2+}}$ et qui provient du mélange des états électroniques via l'interaction de spin-orbite qui est reliée au terme matriciel $(-2\lambda\tilde{A})$.

L'équation 4.41 devient alors :

$$\tilde{g} = 2.0223 + \left(-\frac{4}{3}\right) \cdot (\Delta \tilde{g}_{Fe^{2+}}) \quad (4.43)$$

Dans le cas du dimère fer-soufre, le calcul du tenseur \tilde{g} total se ramène donc au simple calcul des éléments de matrice $(A_{ij})_{Fe^{2+}}$ définissant l'anisotropie de l'ion ferreux Fe^{2+} .

Il est possible d'effectuer un traitement analogue pour le traitement du terme d'éclatement à champ nul. On écrit le tenseur \tilde{D}^{SO} total du dimère considéré comme la somme des tenseurs \tilde{D}_i^{SO} :

$$\tilde{D}^{SO} = C_a \cdot \tilde{D}_a^{SO} + C_b \cdot \tilde{D}_b^{SO} = C_{Fe^{3+}} \cdot \tilde{D}_{Fe^{3+}}^{SO} + C_{Fe^{2+}} \cdot \tilde{D}_{Fe^{2+}}^{SO} \quad (4.44)$$

Nous pouvons expliciter les coefficients de pondération C_a et C_b comme suit [7] :

$$C_a = \frac{I}{2}(C_1 + C_2) \quad \& \quad C_b = \frac{I}{2}(C_1 - C_2) \quad (4.45)$$

Avec :

$$\begin{cases} C_1 = \frac{3[S_a(S_a + I) - S_b(S_b + I)]^2 + S(S + I)[S(S + I) - 3 - 2S_a(S_a + I) - 2S_b(S_b + I)]}{(2S + 3)(2S - I)S(S + I)} \\ C_2 = \frac{[4S(S + I) - 3] + [S_a(S_a + I) - S_b(S_b + I)]}{(2S + 3)(2S - I)S(S + I)} \end{cases} \quad (4.46)$$

L'étude que nous menons considère le cas du dimère fer-soufre réduit dont l'état fondamental est décrit par l'état de spin $S = 1/2$. Par conséquent, l'interaction d'éclatement à champ nul sera inactive et le tenseur \tilde{D}^{SO} total sera nul bien que l'on puisse définir des tenseurs \tilde{D}_i^{SO} locaux pour chacun des ions de fer. Néanmoins, il est possible de décrire les tenseurs \tilde{D}^{SO} totaux pour les autres états de spin $S = \{(3/2), (5/2), (7/2), (9/2)\}$ du dimère comme le montre le tableau suivant :

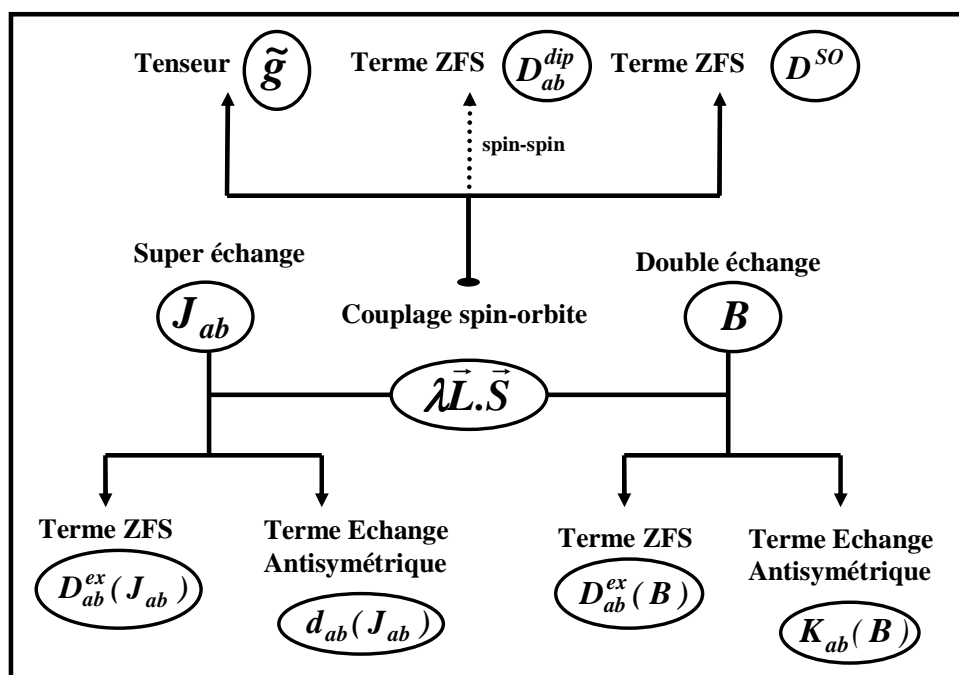
$S(Fe^{3+}) = S_a$	$S(Fe^{2+}) = S_b$	$S(dimère)$	C_a	C_b
$5/2$	2	$3/2$	$-4/15$	$-1/10$
		$5/2$	$1/10$	$-3/14$
		$7/2$	$2/9$	$1/21$
		$9/2$	$5/18$	$1/6$

Tableau 4.3 : Valeurs des coefficients de pondération des tenseurs \tilde{D}_i^{SO} locaux

Pour chacun des ions de fer, les ordres de grandeur du paramètre axial D sont les suivants: inférieur à 10 cm^{-1} pour l'ion Fe^{2+} et inférieur à 3 cm^{-1} pour l'ion Fe^{3+} , sachant que, par construction, le paramètre rhombique E est lié au paramètre D via la relation 4.27.

IV.2.5. Autres contributions

Pour ce qui va suivre dans cette section, nous choisissons de présenter la figure schématique suivante. Celle-ci présente l'ensemble des termes d'interaction dont l'origine est liée au terme de spin-orbite. Dans un premier temps, nous allons brièvement traiter de la contribution ZFS d'origine spin-spin et des termes ZFS issu du couplage entre l'interaction d'échange et le terme de spin-orbite. Dans un second temps, nous introduirons les termes antisymétriques dont l'origine est soit le super échange soit le double échange.



Figures 4.7 : Origines et influences des diverses interactions de spin

IV.2.5.i L'éclatement à champ nul : origine spin-spin

Elle a pour origine l'interaction dipolaire magnétique au sein d'un système et se manifeste au travers de l'influence du champ magnétique créé par un des ions sur le moment magnétique d'un autre ion. En mécanique classique, l'hamiltonien d'interaction entre deux dipôles magnétiques notés $\vec{\mu}_a$ et $\vec{\mu}_b$ s'écrit [8] :

$$H_{ZFS}^{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\vec{\mu}_a \cdot \vec{\mu}_b}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_a \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_b \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \quad (4.47)$$

où \vec{r} est défini comme étant le vecteur reliant les deux dipôles magnétiques. Si les dipôles magnétiques sont dus aux spins électroniques du système considéré, nous pouvons alors écrire l'équation suivante dans une approche dite "spin-local" [9] :

$$\vec{\mu}_i = -\beta_e \cdot \tilde{g}_i \cdot \vec{S}_i \quad i = a, b \quad (4.48)$$

où \tilde{g}_i représente les tenseurs \tilde{g} locaux des ions de spins électroniques S_i . Ceci nous conduit à réécrire l'hamiltonien d'interaction 4.47 comme suit [10] :

$$H_{ZFS}^{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\beta_e^2}{r^3} \tilde{g}_a \cdot \tilde{g}_b \left(\vec{S}_a \cdot \vec{S}_b - \frac{(\vec{S}_a \cdot \vec{r})(\vec{S}_b \cdot \vec{r})}{r^2} \right) = \vec{S}_a \cdot \tilde{D}_{ab}^{dip} \cdot \vec{S}_b \quad (4.49)$$

Cet hamiltonien permet de décrire l'interaction d'éclatement à champ nul d'origine dipolaire conduisant à la matrice \tilde{D}_{ab}^{dip} qui est symétrique et de trace nulle. Appliqué au cas du dimère fer-soufre réduit, cette contribution sera négligeable. En effet, le paramètre axial D^{dip} , défini à partir des éléments de la matrice \tilde{D}_{ab}^{dip} , varie en $(1/r^3)$ et son ordre de grandeur ne pourra pas excéder des valeurs de 10^{-2} à 10^{-1} cm^{-1} .

IV.2.5.ii L'éclatement à champ nul : contribution anisotrope

Cette interaction résulte des effets relativistes au sein de systèmes magnétiques couplés ce qui se traduit donc par un mélange de l'état électronique fondamental avec les états excités sous l'effet de l'interaction spin-orbite. Deux sources distinctes sont à l'origine de cette contribution : l'interaction d'échange et celle de double échange.

Lors du chapitre III (voir équation 4.4), nous avons vu que la décomposition du tenseur dyadique \tilde{J}_{ab} permet d'accéder au terme anisotrope suivant :

$$H_{ZFS}^{ex} = \vec{S}_a \cdot \tilde{D}_{ab}^{ex} \cdot \vec{S}_b \quad (4.50)$$

Le tenseur \tilde{D}_{ab}^{ex} est une matrice symétrique à trace nulle permettant de caractériser l'interaction d'éclatement à champ nul provenant de l'interaction spin-orbite couplée au mécanisme d'échange.

On peut exprimer le paramètre axial D_{ab}^{ex} issu des éléments de la matrice \tilde{D}_{ab}^{ex} , comme suit [11,12,13] :

$$D_{ab}^{ex} \propto \left(\frac{\Delta g}{g_{av}} \right)^2 \cdot J_{ab} \quad (4.51)$$

où Δg représente l'écart à g_e , facteur de Landé de l'électron libre et g correspond à la valeur moyenne du tenseur \tilde{g} telle que $g_{av} = (g_x + g_y + g_z)/3$. Cette relation est à utiliser avec parcimonie puisqu'elle peut s'avérer complètement fautive selon le type de système étudié [8]. Malgré tout, elle se trouve être particulièrement utile lorsque l'on ne dispose d'aucune données expérimentales permettant de calculer le terme de ZFS d'origine anisotrope.

Considérons maintenant le cas particulier des systèmes à valence mixte tels que le dimère fer-soufre réduit : l'étude de l'interaction d'éclatement à champ nul d'origine anisotrope fait cette fois-ci intervenir l'intégrale de transfert [14] que nous avons présentée lors du chapitre III (voir équations 3.55 et 3.56) pour le cas de systèmes possédant un électron supplémentaire et présentant un phénomène de délocalisation électronique.

Pour le cas considéré, le paramètre axial D_{ab}^{ex} s'écrit comme une fonction du terme de double échange B tel que [13,15] :

$$D_{ab}^{ex} \propto \left(\frac{\Delta g}{g_{av}} \right)^2 \cdot B \quad (4.52)$$

Il est important de préciser que cette relation est exacte et ne fait l'objet d'aucune approximation. Au sein de composés à valence mixte, le terme de ZFS résultant est donc le fruit du couplage entre l'interaction de spin-orbite et les phénomènes d'échange isotrope (J_{ab}) et double échange (B). La magnitude de ces contributions respectives sera alors fonction du rapport ($5B/J_{ab}$). Dans le cadre de notre étude relative aux dimères fer-soufre, nous aurons tendance à négliger le terme d'éclatement à champ nul anisotrope dont l'ordre de grandeur est de quelques cm^{-1} [16].

IV.2.5.iii Terme d'échange antisymétrique

Ce terme provient également de la décomposition du tenseur dyadique \tilde{J}_{ab} et s'écrit comme :

$$H_{DM}^{ex} = \vec{d}_{ab} [\vec{S}_a \times \vec{S}_b] \quad (4.53)$$

Ce terme permet de définir le vecteur polaire \vec{d}_{ab} qui caractérise l'interaction antisymétrique historiquement introduite par Dzialoshinski [17], analysé par Moriya [18] et mise en évidence par Stevens [19]. L'origine du terme d'échange antisymétrique est de même nature que celle caractérisant l'interaction d'éclatement à champ nul d'origine anisotrope : il s'agit des effets synergiques du couplage spin-orbite local et de l'interaction d'échange entre les sites magnétiques. Cet effet n'est valable que dans le cas de systèmes admettant une symétrie moléculaire du type C_{nv} (avec $n \geq 2$) pour laquelle l'axe de rotation n relie les deux centres magnétiques et disparaîtra dans le cas d'un système centrosymétrique.

En pratique, l'interaction antisymétrique est à l'origine d'un faible ferromagnétisme notamment dans le cas de réseaux étendus de faible symétrie. Ce phénomène peut être visualisé comme suit : l'interaction antisymétrique tend à orienter les spins voisins perpendiculairement les uns aux autres tandis que l'interaction d'échange isotrope définie par la constante J_{ab} tend à les orienter soit de manière parallèle soit de manière antiparallèle. Au sein des composés antiferromagnétiques, cette interaction conduit donc à une réorientation des spins entre eux (les spins sont dits "quantés") et à une modification de l'ordre magnétique avec apparition d'une faible magnétisation [6]. On peut définir le paramètre d'échange antisymétrique d_{ab} [8,12] par :

$$d_{ab} \propto \left(\frac{\Delta g}{g_{av}} \right) \cdot J_{ab} \quad (4.54)$$

où Δg est l'écart à g_e et g_{av} correspond à la valeur moyenne du tenseur \tilde{g} [13,20].

Dans le cas des systèmes magnétiques dont les valences sont supposées piégées, les états électroniques sont localisés et définis par l'échelle magnétique de Heisenberg. Ces états sont notés $\{\Psi_{a^*b}, \Psi_{ab^*}\}$ et on rappelle que a^*b décrit la configuration localisée $[\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}]$ tandis que ab^* décrit la configuration localisée $[\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}]$. Lorsque le terme d'échange antisymétrique est actif, sa principale conséquence est le mélange d'états correspondant à une même localisation de l'électron réducteur :

$$\Psi(S, M)_{a^*b} \Leftrightarrow \Psi(S' = \pm 1, M' = M \pm 1)_{a^*b} \quad (4.55)$$

Appliqué au cas des états électronique de plus basse énergie du dimère fer-soufre réduit et en considérant les états de spin $|1/2, \pm 1/2\rangle, |3/2, \pm 3/2\rangle$, l'interaction d'échange antisymétrique mélangera les états localisés $|1/2, 1/2\rangle \Leftrightarrow \{|3/2, 3/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle\}$ d'une part, et les états localisés $|1/2, -1/2\rangle \Leftrightarrow \{|3/2, -3/2\rangle, |3/2, 1/2\rangle\}$ d'autre part. Ceci est représenté de manière très schématique avec la figure suivante :

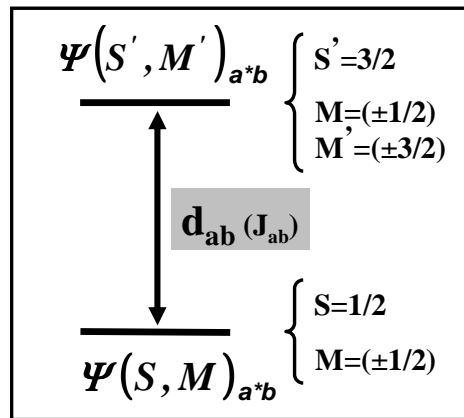


Figure 4.8 : Effet de l'échange antisymétrique sur des états électroniques localisés

En pratique, l'effet de cette interaction peut être mis en évidence grâce à des études par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique. Les spectres enregistrés peuvent alors révéler des élargissements de raies RPE qui s'avèrent être caractéristique du mélange d'états de spin. Par la suite, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus lors l'étude des propriétés biophysiques des agrégats fer-soufre et nous aurons alors l'occasion de revenir plus en détails sur l'impact réel du terme d'échange antisymétrique.

IV.2.5.iv Terme de double échange antisymétrique

Lorsque l'on s'intéresse à des systèmes à valence mixte totalement délocalisés tels que le dimère fer-soufre réduit (2,5-2,5), l'étude de l'interaction antisymétrique fait intervenir l'intégrale de transfert [14] comme nous l'avons exposé pour le cas de l'interaction de ZFS d'origine anisotrope. On parle d'interaction antisymétrique de double échange et on écrit le terme d'interaction comme suit :

$$H_{DE}^{ex} = 2i\bar{K}_{ab}\vec{T}_{ab}(\vec{S}_b - \vec{S}_a) \quad (4.56)$$

L'expression simplifiée du paramètre antisymétrique K_{ab} fait de nouveau intervenir le terme de double-échange B comme suit [15]:

$$K_{ab} \propto \left(\frac{\Delta g}{g} \right) \cdot B \quad (4.57)$$

Sous l'effet de l'interaction de double échange, les niveaux localisés définis par l'échelle magnétique de Heisenberg éclatent en sous-niveaux d'énergie et donnent lieu aux états délocalisés qui nous intéressent. On écrit ces états délocalisés à l'aide des fonctions Ψ^\pm qui sont combinaisons linéaires des états localisés : $\Psi^\pm \sim (\Psi_{a^*b} \mp \Psi_{ab^*})$. Lorsque le terme de double échange antisymétrique est actif, l'une de ses conséquences est le mélange d'états électroniques de localisations différentes (site a ou site b), possédant des valeurs de spins S identiques et des valeurs de moments de spin M différentes tels que :

$$\Psi(S, M)_{a^*b} \Leftrightarrow \Psi(S, M' = M \pm 1)_{ab^*} \quad (4.58)$$

En plus de cela, cette interaction de double échange antisymétrique mélange les états électroniques de localisations différentes possédant des valeurs de spins et des valeurs de moments de spin M différentes tels que :

$$\Psi(S, M)_{a^*b} \Leftrightarrow \Psi(S' = S \pm 1, M' = M \pm 1)_{ab^*} \quad (4.59)$$

Appliqué au cas des états électronique de plus basse énergie du dimère fer-soufre réduit et en considérant de nouveau les états de spin $|1/2, \pm 1/2\rangle, |3/2, \pm 3/2\rangle$, nous obtenons alors la figure schématique suivante :

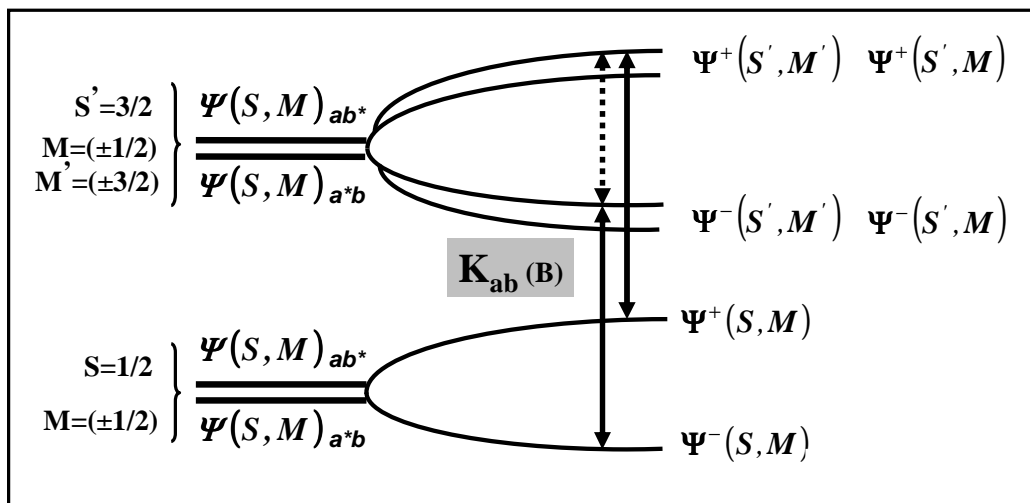


Figure 4.9 : Effet de l'échange antisymétrique sur des états électroniques délocalisés

Au sein de composés à valence mixte, les termes antisymétriques résultants sont donc le fruit du couplage entre l'interaction de spin-orbite et les phénomènes d'échange isotrope (J_{ab}) et double échange (B). La magnitude de ces contributions respectives sera alors fonction du rapport ($5B/J_{ab}$) [21]. Dans le cadre de notre étude relative aux dimères fer-soufre, nous serons amenée à considérer chacune de ces contributions, sachant que les magnitudes respectives du paramètre d_{ab} et K_{ab} peuvent atteindre la dizaine de cm^{-1} [22].

Nous en avons fini pour ce qui concerne la présentation de la spectroscopie RPE et nous allons dès à présent introduire la technique alternative à laquelle nous avons fait appel pour l'étude des propriétés électroniques de complexes métalliques basés sur l'ion ferryl.

IV. 3. La spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est d'une certaine manière une exception au sein de la famille des techniques spectroscopiques : elle possède un nom propre qui n'est pas une abréviation. Ceci ne signifie pas qu'elle soit différente des autres méthodes de caractérisation : cela reflète avant tout le contexte particulier de sa découverte. Le développement de celle-ci est le fruit des travaux de thèse d'un jeune expérimentateur, Rudolf Mössbauer (Prix Nobel [23] en 1961). Celui-ci mit en évidence un phénomène étrange auquel fut donné le nom d'effet Mössbauer qui se base sur l'absorption résonnante de rayons gamma par certains atomes [24].

IV.3.1. Introduction

La spectroscopie Mössbauer apporte des informations sur les propriétés structurales et électroniques des centres de fer qui sont présents au sein de biomolécules et permet également de décrire leur comportement dynamique. Cette spectroscopie est donc sensible à l'état électronique du fer tout comme à sa dynamique via le facteur Lamb-Mössbauer sur lequel nous reviendrons par la suite. Conventionnellement, cette spectroscopie est effectuée avec une source radioactive de ^{57}Co . Actuellement, une technique analogue est développée en utilisant le rayonnement synchrotron ce qui devrait devenir de plus en plus intéressant dans le futur. En effet, les expériences réalisées avec ce type de rayonnement peuvent donner accès à des processus à 0 phonon (effet Mössbauer traditionnel) et à des processus à 1 phonon ce qui va permettre de faciliter, à terme, l'étude d'autres isotopes tels que le zinc ou le nickel et élargir ainsi les possibilités offertes par cette technique spectroscopique.

Le terme effet Mössbauer décrit l'absorption nucléaire résonnante de rayonnement γ par un noyau de même nature que l'émetteur [25]. La source de rayonnement γ est obtenue par désintégration radioactive d'un isotope du même élément ou d'un autre élément. Dans la plupart des cas, il s'agit de l'isotope ^{57}Co qui est présent au sein d'un solide cristallin, ce qui évite une perte d'énergie lors de la désintégration (énergie de recul). Cet élément se convertit lentement par capture électronique en un état nucléaire excité du fer noté $^{57}\text{Fe}^*$. Dans un délai de l'ordre de la microseconde, le $^{57}\text{Fe}^*$ revient à l'état fondamental par émission d'une radiation électromagnétique de haute fréquence dans la région des énergies γ . Ce processus est à l'origine de l'effet Mössbauer comme le montre la figure suivante [26] :

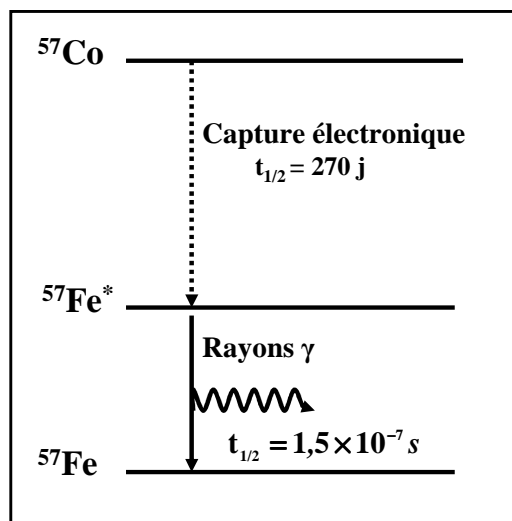


Figure 4.10 : Niveaux d'énergie simplifiés lors de la désintégration de ^{57}Co en ^{57}Fe

IV.3.2. L'effet Mössbauer

Pour comprendre cet effet, il faut considérer l'émission de rayons γ par un noyau libre. Si ce noyau libre permet la transition d'un état excité d'énergie E^e à un état fondamental E^g avec émission de rayons γ , il subit alors un phénomène de recul [27,28]. L'énergie de ce rayonnement dans le repère du laboratoire s'écrit alors :

$$E_\gamma^0 = E^0 - E_R \quad (4.60)$$

où E^0 est l'énergie de la transition nucléaire donnée par :

$$E^0 = E^e - E^g \quad (4.61)$$

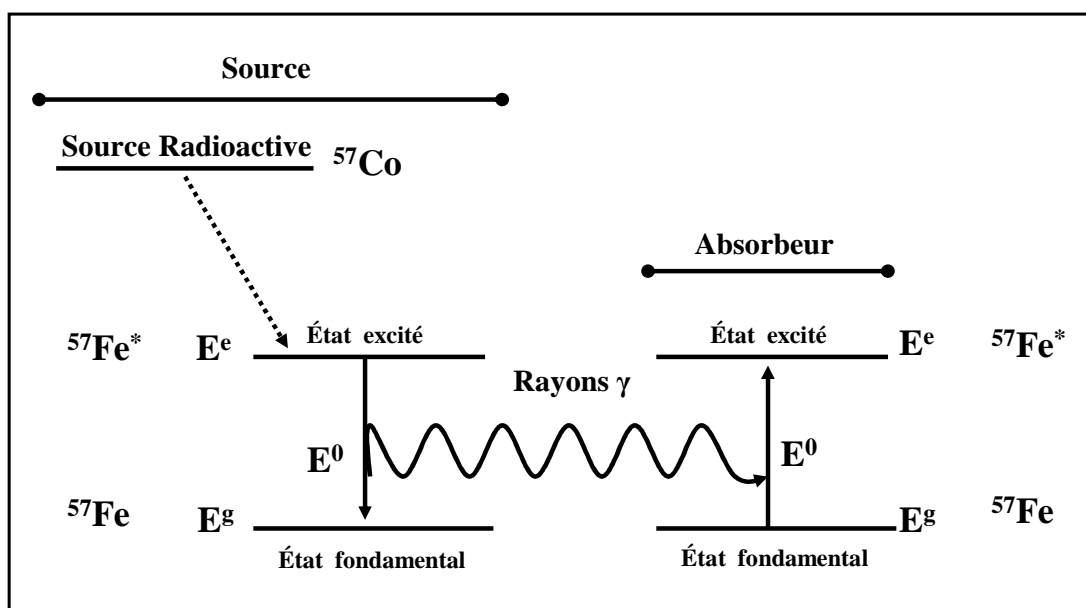


Figure 4.11 : Transition nucléaire résonnante entre deux noyaux

L'énergie de recul E_R du noyau après émission du rayonnement γ est exprimée par :

$$E_R = \frac{(E_\gamma^0)^2}{2Mc^2} \approx \frac{(E^0)^2}{2Mc^2} \quad (4.62)$$

où M représente la masse du noyau et c est la vitesse de la lumière. Comme la même quantité d'énergie due au recul est perdue durant le phénomène d'absorption, une expérience permettant d'observer l'absorption résonnante entre deux noyaux de même nature a été mise en place de façon à ce que le déplacement d'énergie E_γ soit compensé par une énergie équivalente de l'ordre de deux fois la valeur de l'énergie de recul E_R .

Ceci peut être accompli par l'une des deux méthodes suivantes :

- La première méthode consiste à augmenter l'énergie du rayonnement γ émis E_γ en utilisant l'effet Doppler : l'absorption résonnante pourra alors se produire si l'énergie E_D associée à l'effet Doppler atteint une valeur optimum comparable à deux fois celle de l'énergie de recul E_R comme le montre le cas (b) de la figure 4.12. Cette énergie Doppler est définie par :

$$E_D = E_\gamma \cdot V / c \rightarrow E_{D(\text{optimum})} = 2 \cdot E_R \quad (4.63)$$

où V est définie comme la vitesse de déplacement du noyau.

L'énergie du rayonnement γ émis est donc la contribution de trois termes distincts :

$$E_\gamma^0 = E^0 + E_D - E_R \quad (4.64)$$

- E^0 représente la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental du noyau considéré comprise entre 10^1 eV et 10^5 eV .
 - E_D est l'énergie de l'effet Doppler de l'ordre de $\approx 10^{-12} \text{ eV}$.
 - E_R est l'énergie de recul comprise entre 10^{-2} eV et 10^{-3} eV .
- La seconde méthode dite "libre de recul" a été développée par Rudolf Mössbauer durant ses travaux de thèse comme le montre le cas (c) de la figure 4.12. Si le noyau est intégré au sein d'une structure cristalline, il existe une certaine probabilité d'émission et d'absorption de rayons γ sans effet de recul du noyau considéré. Qualitativement, l'énergie de recul d'un noyau libre est absorbée par l'ensemble du réseau et l'équation 4.62 ne contient plus la masse M du noyau mais la masse de la structure en question de sorte que :

$$E_R^{\text{Möss}} = \frac{E_\gamma^2}{2M_{\text{structure}}c^2} \approx 0 \quad (4.65)$$

Comme la masse de la structure est beaucoup plus importante que celle du noyau individuel, l'énergie de recul devient alors négligeable et le phénomène d'absorption résonnante entre noyaux peut se produire.

Soit la figure récapitulative suivante :

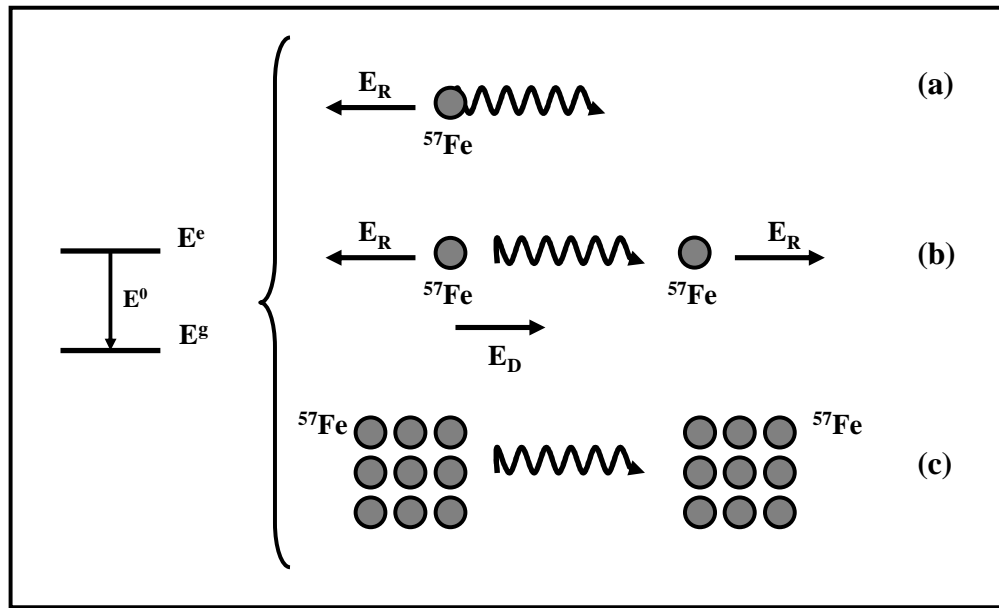


Figure 4.12 : Les différentes méthodes conduisant à l'effet Mössbauer

- Le cas (a) correspond à l'émission d'un rayonnement γ par un noyau libre de ^{57}Fe . L'énergie de transition E^0 est partiellement convertie en énergie de recul E_R .
- Le cas (b) représente une expérience classique de résonance "Pré-Mössbauer". Si le noyau émetteur se déplace à la vitesse V de telle sorte que l'énergie de rayonnement γ soit compensée par l'énergie Doppler $E_D = 2E_R$, on a alors possibilité de résonance entre les deux noyaux considérés.
- Le cas (c) schématise l'effet Mössbauer. Des noyaux émetteurs et absorbeurs sont incorporés au sein d'un réseau. Si l'émission du rayonnement γ est un processus à 0 phonon, l'énergie du rayonnement γ émis est strictement équivalente à l'énergie de la transition nucléaire. Si le processus n'est pas à 0 phonon, la résonance entre noyaux est alors opérante.

Mise en œuvre expérimentale

La figure 4.13 montre l'implémentation d'une expérience Mössbauer au ^{57}Fe en mode transmission utilisant une source individuelle d'énergie E_{source}^0 et un absorbeur individuel d'énergie E_{abs}^0 . En mode transmission, les rayons γ émis par la source S sont enregistrés par un détecteur après avoir traversé l'absorbeur. Pour étudier le spectre d'énergie du noyau absorbeur, l'énergie des rayons γ émis est modulée en déplaçant la source relative à l'absorbeur avec une vitesse V ce qui amène à :

$$E_\gamma = (1 + V/c)E_{source}^0 \quad (4.66)$$

La condition de résonance implique un décalage de la fréquence des rayons γ émis et reçus ce qui se traduit par un effet Doppler comme nous l'avons vu plus haut tel que :

$$E_D = (V_{rés} / c) E_{source}^0 \quad (4.67)$$

L'énergie associée à l'effet Doppler doit donc strictement correspondre à la différence d'énergie entre la ligne d'émission de la source et la ligne d'absorption de l'absorbeur.

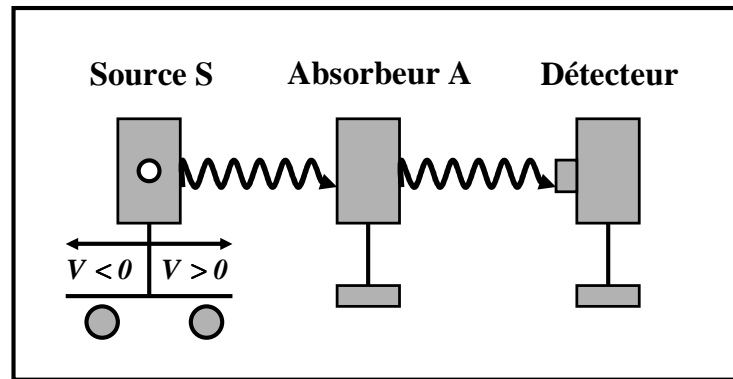


Figure 4.13 : Schéma de montage de l'expérience Mössbauer en mode transmission

La figure suivante illustre les différents cas possibles de résonance que l'on peut rencontrer lors d'une expérience Mössbauer :

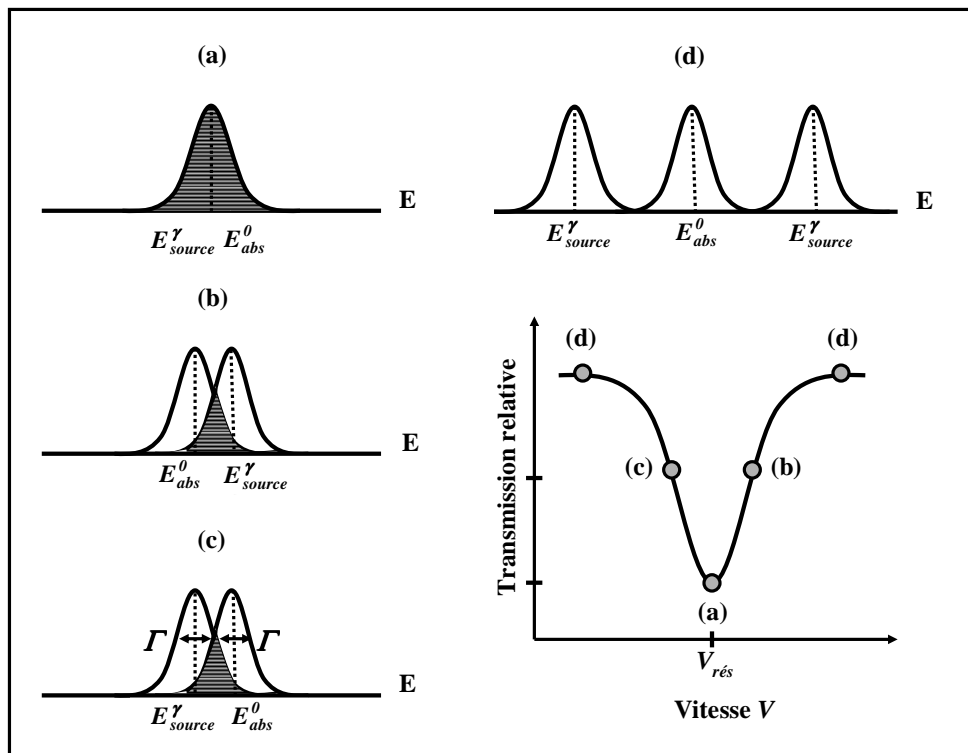


Figure 4.14 : Phénomène d'absorption résonnante au cours d'une expérience Mössbauer

La correspondance entre E_{source}^0 et V explique que les paramètres Mössbauer soient référencés en unités de vitesse ou mm.s^{-1}

- La situation (a) correspond au cas où la vitesse V de déplacement de la source vis-à-vis de l'absorbeur est identique à la vitesse $V_{rés}$: on a alors un recouvrement maximal entre le signal de la source et celui de l'absorbeur ce qui permet d'observer un pic de résonance.
- La situation (b) correspond au cas où la différence de vitesses ($V - V_{rés}$) est comparable à la largeur naturelle de raie Γ : on a alors un recouvrement partiel entre le signal de la source et celui de l'absorbeur ce qui permet d'observer en partie le phénomène de résonance.
- Le cas (c) est le strict analogue du cas (b) appliqué à la quantité ($V_{rés} - V$).
- Le cas (d) correspond au cas où les différences de vitesses ($V - V_{rés}$) et ($V_{rés} - V$) ont des amplitudes largement supérieures à celle de la largeur naturelle de raie Γ : on a alors aucun recouvrement possible entre le signal de la source et celui de l'absorbeur et aucun phénomène de résonance n'est observable.

IV.3.3. Hamiltonien de spin

Les interactions du noyau avec les champs électriques et magnétiques créés par son environnement sont connues sous le nom d'interactions hyperfines. Bien que celles-ci soient de faible amplitude en comparaison des niveaux d'énergie du noyau lui-même, l'excellente résolution énergétique de l'effet Mössbauer va permettre de les observer. Les niveaux nucléaires vont ainsi être perturbés par les interactions hyperfines : il va y avoir possibilité de transition entre les états fondamental et excité suite à des levées de dégénérescence partielles voire totales de ces niveaux ce qui va profondément affecter la forme du spectre Mössbauer résultant [29]. L'hamiltonien de travail peut être décrit comme la somme de deux termes, un hamiltonien nucléaire non perturbé et une perturbation causée par les interactions hyperfines :

$$H_N = H_N^0 + H_I(E_0) + H_M(M_I) + H_Q(E_2) + \dots \quad (4.68)$$

- H_N^0 est l'hamiltonien nucléaire non perturbé.
- E_0 représente l'interaction électrique monopolaire.
- E_2 représente l'interaction électrique quadripolaire.
- M_I correspond à l'interaction magnétique dipolaire.

De manière générale, les interactions hyperfines définissent les caractéristiques du spectre Mössbauer que l'on peut obtenir et dont la forme dépend de la nature même de l'échantillon étudié.

On peut résumer l'ensemble des cas essentiels de la façon suivante :

- Si les noyaux résonnants sont placés dans des environnements identiques dans la source et l'échantillon, la transition nucléaire s'effectue à l'énergie E_{source}^0 et le spectre obtenu sera un pic unique centré sur la vitesse $V = 0$ du chariot portant la source.
- Dans le cas où l'environnement du noyau absorbeur diffère de celui du noyau source, la situation la plus simple est celle où les modifications restent isotropes. Il s'agit essentiellement d'interaction de nature électrique entre les charges nucléaires et les charges électroniques ou ioniques dans lesquelles baignent les noyaux. Ces interactions déplacent les états nucléaires et il peut en résulter une variation d'énergie de la transition. Le spectre obtenu est de nouveau constitué d'un pic unique mais centré sur une vitesse δ différente de 0 où δ est appelé déplacement isomérique. Etant sensible à l'environnement électrique du noyau, le déplacement isomérique est une information quantitative sur la nature des liaisons où est engagé le fer et sur son état électronique.
- Si l'environnement électrique du noyau absorbeur présente une certaine anisotropie, un effet du à la forme du noyau va se superposer au déplacement isomérique. A l'état excité, le ^{57}Fe n'est pas sphérique; on peut l'assimiler à un ellipsoïde de révolution. Les différentes directions quantifiées de son grand axe, par rapport à un éventuel axe principal d'un environnement anisotrope vont correspondre à des "états nucléaires excités" différents et il y aura donc plusieurs transitions possibles. Le spectre Mössbauer résultant comprendra plusieurs pics : deux dans le cas du ^{57}Fe séparés par une distance ΔE_Q dite effet quadripolaire et qui est sensible aux symétries du ou des sites où se trouve l'atome de fer.
- Enfin, si le noyau résonnant porte un spin (moment magnétique), il sera sensible à l'action d'un champ magnétique extérieur ou à l'existence d'un ordre magnétique interne. Toutes les directions quantifiées du spin nucléaire correspondront à des états différents. Dans le cas du fer, le nombre de transitions possibles est ainsi égal à six et le spectre Mössbauer résultant peut donc comporter six pics d'intensité relative bien déterminée. La position de ces pics permet le calcul du champ magnétique interne B_{hf} .

L'ensemble des paramètres caractéristiques d'un spectre Mössbauer permet ainsi d'identifier un composé défini dans un mélange, une phase dans un alliage, une modification d'ordre à courte ou à longue distance, etc. Nous allons dès à présent nous intéresser au formalisme et aux relations quantitatives existant entre ces différentes grandeurs physiques.

Dans la suite de ce travail de thèse (chapitre V), nous serons amenée à calculer les déplacements isomériques et les éclatements quadripolaires d'un certain nombre de composés à base d'ions métalliques de fer (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{4+}). Nous précisons que nous n'avons pas été impliquée dans l'étude théorique des interactions hyperfines.

IV.3.4. Grandeurs caractéristiques

IV.3.4.i Le déplacement isomérique

Cette grandeur est liée à un effet de taille du noyau que l'on considère comme un volume non nul. Les électrons s de l'atome auquel appartient ce noyau constitue un environnement électrique qui est susceptible d'altérer les énergies des niveaux nucléaires. La densité de charges due aux électrons s $|\varphi(0)|^2$ est donc à l'origine d'une interaction monopolaire électrique E_0 que nous pouvons exprimer comme suit :

$$E_0 = \frac{2}{3} \pi \cdot Z^2 e^2 |\varphi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (4.69)$$

où $\langle r^2 \rangle$ est la valeur moyenne au carré du rayon du noyau et Z est la charge nucléaire. Etant donné que le rayon du noyau est différent selon que celui-ci se trouvera dans son état fondamental d'énergie $E^{g'}$ ou dans un état excité d'énergie $E^{e'}$, le déplacement d'énergie de la transition nucléaire est définie comme :

$$\delta E = E^{e'} - E^{g'} - E^0 = \frac{2}{3} \pi \cdot Z^2 e^2 |\varphi(0)|^2 \left[\langle r^2 \rangle^e - \langle r^2 \rangle^g \right] \quad (4.70)$$

En général, le noyau source et le noyau absorbeur sont incorporés dans des matrices différentes ce qui conduit à des densités d'électrons s différentes pour chacun : les électrons s sont donc sensibles à l'environnement chimique des noyaux considérés. Le déplacement isomérique δ est donc défini comme suit :

$$\delta = \delta E_{source} - \delta E_{abs} \quad (4.71)$$

Pour une distribution de charge homogène, le déplacement isomérique est défini comme suit :

$$\delta = \frac{4}{5} \pi \cdot Z^2 e^2 R^2 \frac{\delta R}{R} \left[|\varphi(0)_{abs}|^2 - |\varphi(0)_{source}|^2 \right] \quad (4.72)$$

où $R = (1/2)(R_e + R_g)$ et $\delta R = R_e - R_g$ sachant que R_e et R_g sont respectivement les rayons nucléaires dans l'état fondamental et dans l'état excité. Pour le cas de l'atome de fer, la valeur de $\delta R = R_e - R_g$ est négative ce qui implique, pour un déplacement isomérique positif, une faible valeur de $|\varphi(0)_{abs}|^2$: ceci peut être causé soit par une diminution de la population totale en électrons s du noyau soit par un effet de bouclier exercé sur les électrons s par les électrons 3d.

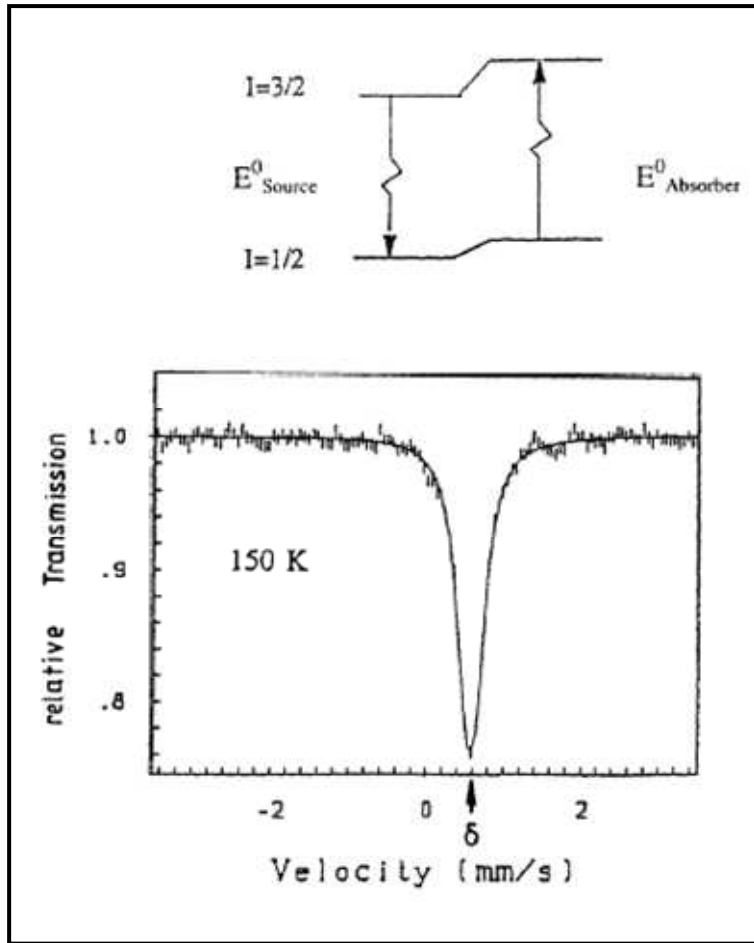


Figure 4.15 : Déplacement des niveaux nucléaires du ^{57}Fe dans la source et l'absorbeur

Le déplacement en énergie de la transition nucléaire ne peut pas être mesuré directement : une référence appropriée est nécessaire et elle est spécifique soit au noyau source soit au noyau absorbeur. La figure 4.15 présente ainsi le spectre du composé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{NCS})_2$ pour lequel le déplacement isomérique est de 0.47 mm.s^{-1} : la référence choisie dans ce cas est le fer métallique à 300K (température ambiante) [30]. Le déplacement isomérique expérimentalement observé étant dépendant de la température, on doit écrire ce dernier comme une somme de deux termes : le premier, indépendant de la température, est noté δ_0 et le second, dépendant de la température, est nommé effet Doppler de second ordre ou SOD de l'anglais *Second Order Doppler effect* et on le note δ_{SOD} tel que :

$$\delta = \delta_0 + \delta_{\text{SOD}} \quad (4.73)$$

On définit δ_{SOD} comme :

$$\delta_{\text{SOD}} = -\frac{E_\gamma \langle V^2 \rangle}{2c^2} \quad (4.74)$$

où $\langle V^2 \rangle$ est la moyenne au carré de la vitesse de déplacement du noyau et c la vitesse de la lumière.

Le déplacement isomérique est une bonne sonde du degré d'oxydation de l'atome Mössbauer étudié. La figure suivante présente les différentes valeurs possibles de déplacement isomérique selon le degré d'oxydation et l'état de spin de l'atome de fer à 300K:

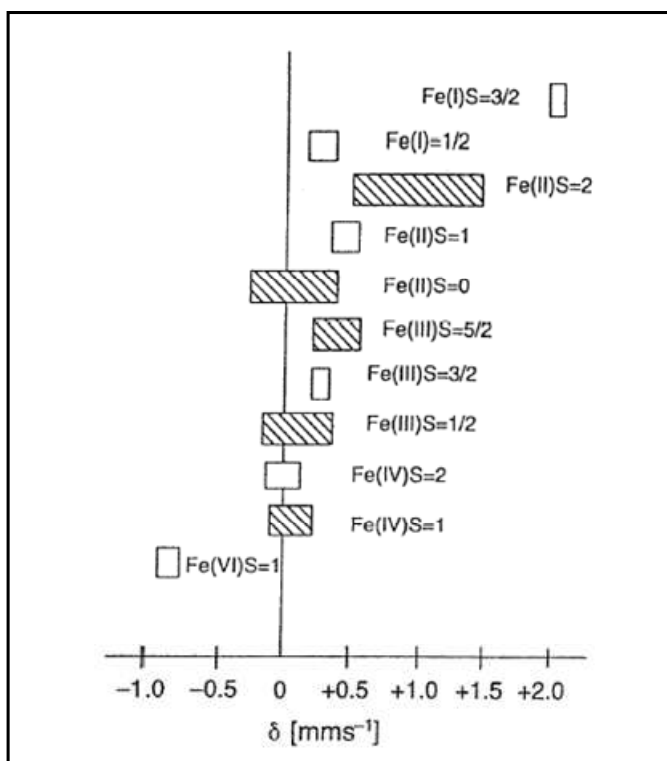


Figure 4.16 : Déplacements isomériques δ de l'atome Mössbauer de fer

Prenons le cas des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} de configurations électroniques respectives $3d^5$ et $3d^6$: l'ion ferreux possède une densité d'électrons s au noyau plus faible que celle de l'ion ferrique en raison du blindage plus important exercé par les électrons $3d$ sur les électrons $4s$. La principale conséquence de cela est le déplacement de δ vers des valeurs plus positives dans le cas de l'ion Fe^{2+} que dans celui de l'ion Fe^{3+} [31].

Le déplacement isomérique rend ainsi compte du déplacement du pic d'absorption Mössbauer lorsque le noyau absorbeur se trouve dans un environnement différent de celui du noyau source. Cette grandeur reflète donc la distribution des électrons autour du noyau et la densité électronique de celui-ci, c'est-à-dire son degré d'oxydation. Elle peut également apporter des informations concernant les propriétés et la nature des liaisons (degré de covalence, électronégativité,...). Elle peut enfin renseigner sur la délocalisation des électrons $3d$ et sur les effets d'écran qui en résultent.

IV.3.4.ii L'éclatement quadripolaire

Si l'environnement électrique du noyau possède une symétrie sphérique, seul l'effet de taille lié au déplacement isomérique subsiste, quelle que soit la forme du noyau. Par conséquent, seules les charges électriques réparties non sphériquement autour du noyau peuvent induire un effet quadripolaire lorsque le noyau n'est pas lui-même sphérique. On rencontre cette situation pour des noyaux possédant un spin nucléaire I supérieur à $1/2$. L'interaction quadripolaire est donc un effet lié à la forme du noyau et son énergie a pour expression [29] :

$$eQ = \int \rho r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau \quad (4.75)$$

où e représente la charge du proton, ρ est la densité de charge définie sur le volume $d\tau$ à la distance r du centre du noyau considéré et formant un angle θ avec l'axe de quantification du spin nucléaire. Q est défini comme le moment quadripolaire du noyau Mössbauer dans l'état excité et son signe indique la forme de la déformation exercée par les charges électriques sur le noyau : $Q < 0$ correspond au cas d'un noyau aplati le long de l'axe de quantification tandis que $Q > 0$ correspond au cas d'un noyau allongé le long de ce même axe.

La présence d'une distribution de charge asymétrique autour du noyau est à l'origine d'un champ électrique non uniforme au niveau de ce même noyau. Ce champ électrique est caractérisé par un tenseur nommé gradient de champ électrique ou EFG de l'anglais *Electric Gradient Field* que l'on note ∇E . L'interaction entre les moments nucléaires et le tenseur EFG s'exprime comme :

$$H_Q = -\frac{I}{6} eQ \nabla E \quad (4.76)$$

sachant que l'on peut écrire le tenseur EFG comme :

$$\nabla E_{ij} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = -V_{ij} \quad \{x_i, x_j = x, y, z\} \quad (4.77)$$

expression dans laquelle V représente le potentiel électrostatique.

Il existe une double origine au gradient de champ électrique :

- Les contributions de réseau due à une distribution de symétrie non cubique des charges du champ de ligand, des atomes et des ions dans l'environnement proche de l'atome Mössbauer.
- Les contributions de valence électronique dues à la distribution électronique non symétrique de la couche de valence de l'atome Mössbauer (absence de compensation des électrons issus des orbitales p, d, f).

Si l'on choisit un système de coordonnées appropriées, le tenseur EFG peut être représenté selon ses trois valeurs principales V_x, V_y, V_z ce qui permet de définir le paramètre d'asymétrie η comme suivant :

$$\eta = \left(\frac{V_x - V_y}{V_z} \right) \quad (4.78)$$

avec $|V_z| > |V_y| > |V_x|$ ce qui impose $0 \leq \eta \leq 1$. La composante principale V_z et le paramètre d'asymétrie η sont les grandeurs qui permettent de caractériser le tenseur EFG [28]. L'hamiltonien d'interaction quadripolaire peut être réécrit comme :

$$H_Q = \frac{eQV_z}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (4.79)$$

avec I le nombre quantique de spin nucléaire, I_z l'opérateur de spin nucléaire dans la direction z de l'axe de quantification et I_+, I_- les opérateurs respectivement de création et d'annihilation :

$$I_{\pm} |I, M_I\rangle = \sqrt{I(I+1) - M_I(M_I \pm 1)} |I, M_I \pm 1\rangle \quad (4.80)$$

Le tenseur EFG n'a aucun effet sur l'état fondamental du ^{57}Fe de spin nucléaire $I = 1/2$. A contrario, le gradient de champ électrique va pouvoir influencer sur l'état excité $I = 3/2$ de ce même atome : on va observer la levée de dégénérescence du niveau associé à cet état de spin nucléaire et séparation en deux sous niveaux définis par les moments de spin $M_I = \pm 1/2$ et $M_I = \pm 3/2$. Pour une valeur positive de V_z , les états associés à $M_I = \pm 3/2$ seront les plus haut en énergie.

Les énergies propres associées à l'état $I = 3/2$ ont une expression exacte donnée par :

$$E_Q = \frac{eQV_z}{4I(2I-1)} \left[3M_I^2 - I(I+1) \right] \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)} \quad (4.81)$$

La dégénérescence des états nucléaires excités est maintenant levée et deux transitions énergétiquement séparées vont être possible ce qui permet d'expliquer la présence du doublet observé dans un spectre Mössbauer résultant, comme le montre la figure 4.17. La séparation entre les deux pics sera notée ΔE_Q et nommé éclatement quadripolaire qui se définit comme :

$$\Delta E_Q = |E(M_I = \pm 3/2) - E(M_I = \pm 1/2)| = \frac{eQV_z}{2} \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)} \quad (4.82)$$

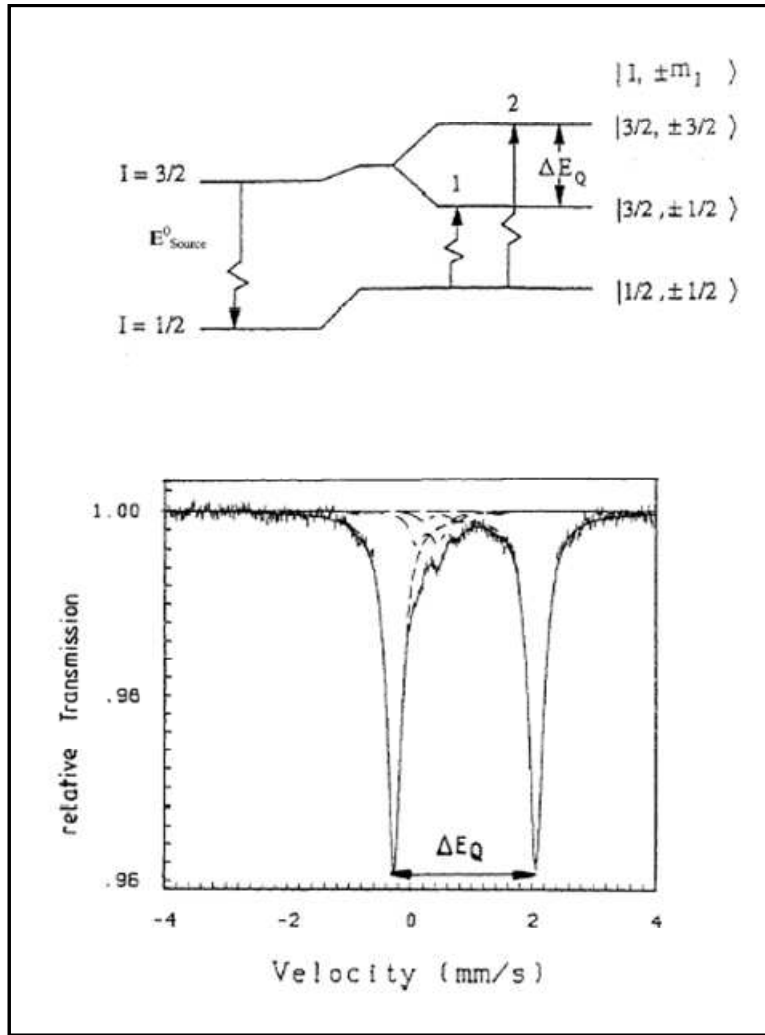


Figure 4.17 : Influence de l'interaction électrique quadripolaire sur l'atome de ^{57}Fe

La composante principale V_z et le paramètre d'asymétrie η ne pourront être déterminés séparément que si une interaction magnétique supplémentaire est présente au sein de l'échantillon étudié. Ces deux paramètres vont être le reflet de la population des électrons 3d tout comme ils vont permettre d'accéder aux charges des ligands environnants l'atome Mössbauer de ^{57}Fe [32].

IV.3.4.iii Structure magnétique

Le troisième et dernier terme de l'équation 4.68 correspond à l'hamiltonien d'interaction magnétique qui contient deux types de contributions. En premier lieu, nous avons le terme Zeeman nucléaire qui couple les moments magnétiques des noyaux avec le champ magnétique externe noté \vec{B}_0 . En second lieu, nous avons le terme décrivant l'interaction avec un champ magnétique hyperfin interne. Pour les échantillons paramagnétiques, on raisonne généralement en termes de tenseur de couplage hyperfin \tilde{A} qui, multiplié par la valeur attendue de spin \vec{S} pour l'état électronique correspondant de l'atome Mössbauer de ^{57}Fe , produit le champ magnétique hyperfin interne \vec{B}_{hf} .

On peut écrire le champ magnétique hyperfin interne comme :

$$\vec{B}_{hf} = -\frac{\vec{S} \cdot \vec{A}}{g_n \mu_n} \quad (4.83)$$

avec g_n le facteur g nucléaire et μ_n le magnéton nucléaire. On peut écrire l'hamiltonien résultant ainsi :

$$H(M_I) = H_{hf} + H_{Zn} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} - g_n \mu_n \vec{B}_0 \cdot \vec{I} = -g_n \mu_n (\vec{B}_{hf} + \vec{B}_0) \cdot \vec{I} \quad (4.84)$$

Si le champ hyperfin interne est nul, comme dans le cas des entités diamagnétiques, les énergies propres des états de spin nucléaire I s'écrivent :

$$E(M_I) = -M_I g_n \mu_n B_0 \quad (4.85)$$

Ceci conduit à définir la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental comme :

$$\Delta E(M_I^e, M_I^g) = B_0 (M_I^e g_n^e \mu_n - M_I^g g_n^g \mu_n) \quad (4.86)$$

Les règles de sélection relatives aux transitions magnétiques dipolaires vont imposer $\Delta I = 1$ et $\Delta M_I = 0, \pm 1$. Appliqué au cas de l'atome de ^{57}Fe avec un état fondamental de spin nucléaire $I = 1/2$ et un état excité de spin nucléaire $I = 3/2$, on obtient ainsi six transitions nucléaires possibles de différentes énergies conduisant à un motif caractéristique de six raies pour le spectre Mössbauer résultant, comme le montre la figure 4.18.(a).

Dans le cas de composés magnétiques, au champ externe B_0 va se rajouter un champ magnétique hyperfin interne B_{hf} . Dans la grande majorité des cas, le champ magnétique interne est plus fort que les champs externes qui s'exercent. La figure 4.18.(b) présente l'exemple de l'atome de fer métallique : celui-ci génère un champ hyperfin qui est orienté de manière antiparallèle à l'aimantation de l'échantillon conduisant ainsi à un spectre Mössbauer caractéristique.

Le champ magnétique hyperfin interne donne accès à des informations particulièrement intéressantes sur la configuration électronique de l'atome de fer et est déterminé par quatre différentes contributions telles que :

$$\vec{B}_{hf} = \vec{B}_{fc} + \vec{B}_{ls} + \vec{B}_{dd} + \vec{B}_{latt} \quad (4.87)$$

La contribution \vec{B}_{fc} provient du terme de contact de Fermi qui est causé par la polarisation de cœur de la densité d'électrons s au noyau. Le signe de ce terme est négatif ce qui peut être rationalisé de la manière suivante : dans le cas du fer, les électrons 3d non appariés attirent les électrons s à spins parallèles via des interactions d'échange. Au niveau du noyau, ceci va se traduire par un excès de densité en électrons s à spins antiparallèles et donc à un signe négatif pour \vec{B}_{fc} . Cette contribution est prépondérante dans le cas de l'ion ferrique Fe^{3+} en configuration haut spin.

Dans le cas de l'ion ferrique Fe^{3+} en configuration bas spin, c'est la contribution \vec{B}_{ls} qui va dominer, cette dernière ayant pour origine le moment orbital des électrons 3d au noyau. Les deux autres contributions \vec{B}_{dd} et \vec{B}_{latt} , provenant respectivement des couches électroniques 3d et du réseau, sont d'un ordre de grandeur largement inférieur aux termes \vec{B}_{fc} et \vec{B}_{ls} ce qui les rend donc négligeables lors de l'étude des composés biologiques dignes d'intérêt. Nous ne développerons pas davantage ce type d'interactions car elles ne font pas l'objet de ce travail de thèse.

La figure suivante récapitule les deux cas de figure que nous avons précédemment évoqués [33,34] :

- Situation (a) : cas des entités diamagnétiques avec $B_{hf} = 0$
- Situation (b) : cas des entités paramagnétiques avec $B_{hf} \neq 0$

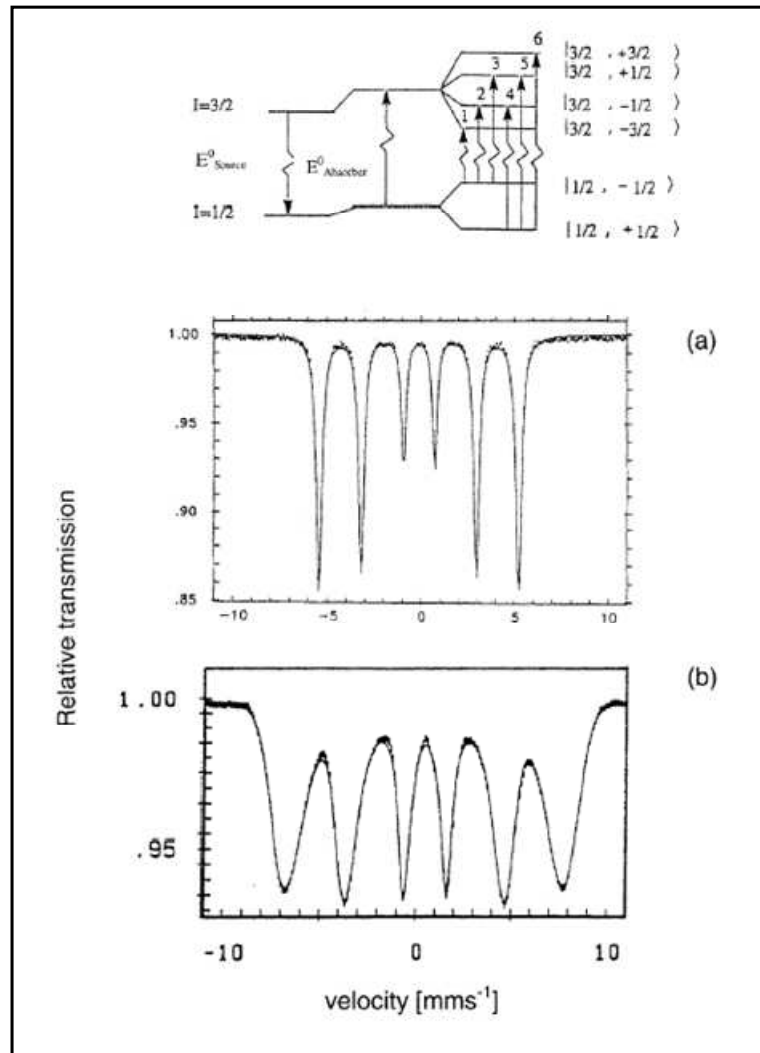


Figure 4.18 : Influence de l'interaction magnétique sur l'atome de ^{57}Fe

Domaines d'utilisation de la spectrométrie Mössbauer

De manière très générale, l'ensemble des paramètres caractéristiques d'un spectre Mössbauer vont permettre d'identifier un composé défini quelque soit son environnement. Le tableau suivant donne un aperçu des informations obtenues à partir de chaque type de mesure : c'est une sorte de catalogue des domaines où l'utilisation de cette technique peut conduire à des résultats intéressants.

Paramètre	Symbole	Informations
Largeur de raie	Γ	Faibles perturbations locales : <ul style="list-style-type: none"> - Ecart à la stoechiométrie - Effets de relaxation - Désordre local
Déplacement isomérique	δ_0	<ul style="list-style-type: none"> - Valence - Type de liaisons - Volume atomique - Nature électronique de l'environnement
Effet Doppler au 2nd ordre	δ_{SOD}	<ul style="list-style-type: none"> - Vitesse quadratique moyenne des atomes - Mouvement des atomes
Effet quadripolaire	ΔE_Q	<ul style="list-style-type: none"> - Moment quadripolaire du noyau - Symétrie de l'environnement - Nature et caractéristiques des sites - Effets d'ordre - Rassemblement d'atomes
Champ interne	B_{hf}	<ul style="list-style-type: none"> - Spin nucléaire - Moments magnétiques locaux - Ordres magnétiques - Superparamagnétisme

Tableau 4.4 : Domaines d'utilisation de la spectroscopie Mössbauer

Références bibliographiques

1. C. P. Poole et H. A. Farach, "Theory of Magnetic Resonance". Wiley-Interscience, New York, (1987).
2. J. W. Orton, "Electron Paramagnetic Resonance". London Ilife Books LTD, London, 1968.
3. G. Blondin et Y.-M. Frapart, *L'Act. Chim.* **7**, 112 (1996).
4. A. Abragam et M. H. L. Pryce, *Proc. Natl. Phys. Soc.* **A205**, 135 (1951).
5. O. Horner, J.-M. Mouesca, J.-L. Oddou, C. Jeandey, V. Nivière et al., *Biochemistry* **43**, 8815 (2004).
6. J. F. Gibson, O. A. Hall, J. H. M. Thornley, et F. R. Watley, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **56**, 987 (1966).
7. O. Kahn, "Molecular Magnetism". VCH, New York, 1993.

8. A. Bencini et D. Gatteschi, "EPR of Exchange Coupled Systems ". Springer Verlag, Berlin, (1990).
9. P. Bertrand, C. More, B. Guigliarelli, A. Fournel, B. Bennet, et B. Howes, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3078 (1994).
10. N. D. Chasteen et R. L. Belford, *Inorg. Chem.* **9**, 169 (1970).
11. E. I. Solomon et J. Yoon, *Inorg. Chem.* **44**, 8076 (2005).
12. D. Gatteschi, A. Bencini, et L. Banci, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 761 (1983).
13. T. Moriya, "Weak Ferromagnetism, Magnetism Vol 1", Vol. 120, p. 91. Academic Press, London, (1963).
14. M. I. Belinsky, *Chem. Phys.* **288**, 137 (2003).
15. M. I. Belinsky, *Chem. Phys.* **308**, 27 (2005).
16. M. I. Belinsky, *Chem. Phys.* **325**, 326 (2006).
17. I. Dzialoscinsky, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
18. T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
19. K. W. H. Stevens, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 166 (1953).
20. E. I. Solomon, J. Yoon, L. M. Mirica, et T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12586 (2004).
21. M. I. Belinsky, *Inorg. Chem.* **45**, 9096 (2006).
22. M. I. Belinsky, *Chem. Phys.* **325**, 313 (2006).
23. R. L. Mössbauer, "Nobel Lectures, Physics 1942-1962", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, (1964)
24. R. L. Mössbauer, *Naturwissenschaften* **45**, 538 (1958).
25. R. L. Mössbauer, *Z. Physik* **151**, 124 (1958).
26. U. Gonser, "Mössbauer Spectroscopy". Springer Verlag, Berlin, (1975).
27. A. Abragam, "L'Effet Mössbauer et ses Applications à l'Etude des Champs Internes". Gordon & Breach, London, (1964).
28. V. Schünemann et H. Winkler, *Rep. Prog. Phys* **63**, 263 (2000).
29. C. Janot, *Pure & Appl. Chem.* **48**, 53 (1976).
30. A. X. Trautwein et H. Winkler, Private communication (1999).
31. N. N. Greenwood et T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy". Chapman & Hall Ltd, London, (1971).
32. C. Ober, M. Burkardt, W. H., A. X. Trautwein, A. A. Zharikov, S. F. Fischer, et F. Parak, *Eur. Biophys. J.* **26**, 227 (1997).
33. H. Winkler, W. Meyer, A. X. Trautwein, et B. F. Matzanke, *Hyperfine Interact.* **91**, 875 (1994).
34. H. Winkler, W. Meyer, A. X. Trautwein, et B. F. Matzanke, *Hyperfine Interact.* **91**, 841 (1994).

Chapitre V

Spectroscopie Mössbauer et Modélisation DFT

CHAPITRE V

Spectroscopie Mössbauer et Modélisation DFT

Lors du chapitre précédent, nous nous sommes intéressée à la description des différentes techniques spectroscopiques permettant de caractériser les systèmes magnétiques. Nous nous sommes notamment attachée à présenter le principe et les applications de la technique Mössbauer. Cette dernière fournit des informations relatives à la densité de charge des noyaux magnétiques de fer et s'avère être une méthode de choix pour l'étude des systèmes contenant des ions métalliques de fer faisant l'objet de cette section. Nous allons donc dédier ce chapitre à la présentation des résultats que nous avons obtenus pour ce qui concerne la modélisation des paramètres spectroscopiques Mössbauer de différents composés, à savoir le déplacement isomérique et l'éclatement quadripolaire. Dans un premier temps, nous introduirons la méthodologie utilisée pour le calcul des quantités théoriques associées à ces deux paramètres. Dans un second temps, nous nous emploierons à appliquer cette méthodologie dans le but de mettre en place des corrélations calculs-expérience et ce, pour une série de simples composés inorganiques à base de fer. Dans un troisième et dernier temps, nous appliquerons cette même démarche pour répondre à une problématique d'intérêt biologique relative à l'étude des paramètres Mössbauer d'un système complexe du type protéine héminique.

V. 1. Méthodologie

La spectroscopie Mössbauer est une technique spectroscopique qui sonde sélectivement la distribution de charge et de spin autour des centres métalliques de fer. Cette technique est applicable quels que soit la charge ou l'état de valence de l'ion fer, que l'espèce soit impliquée ou non dans un mécanisme de couplage magnétique et c'est en cela qu'elle se distingue des autres techniques spectroscopiques telle que la Résonance Paramagnétique Electronique qui est, elle, exclusivement limitée à l'étude d'espèces paramagnétiques [1].

Cette technique spectroscopique permet d'étudier les interactions hyperfines se produisant entre un noyau de fer et les champs électriques et magnétiques créés par son environnement. Ces interactions sont caractérisées par deux paramètres spécifiques que sont le déplacement isomérique δ et l'éclatement quadripolaire ΔE_Q . Ces deux quantités vont nous permettre d'établir des corrélations entre différents composés selon leur état de valence, leur charge totale, leur état de spin, leur nombre de coordination ou leur géométrie. Elles sont liées à la densité électronique totale $\rho_e(r)$ - et non à la densité de spin $\rho_s(r)$ - sachant que l'on peut définir les quantités $\rho_e(r)$ et $\rho_s(r)$ comme suit :

$$\begin{cases} \rho_e(r) = \rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r) \\ \rho_s(r) = \rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r) \end{cases} \quad (5.1)$$

où $\rho_\alpha(r)$ et $\rho_\beta(r)$ sont respectivement les densités des orbitales α et β .

Les quantités $\rho_e(r)$ et $\rho_s(r)$ étant accessibles avec la théorie des Orbitales Moléculaires (MO), nous sommes donc en mesure de les modéliser via des calculs utilisant la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT) et nous allons dès à présent exposer la procédure que nous avons suivie dans ce but.

▪ *Le déplacement isomérique δ*

Rappelons que ce paramètre est directement proportionnel à la densité électronique $\rho_e(r)$ au noyau et peut être formulé comme suit :

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z^2 e^2 R^2 \frac{\delta R}{R} [\rho_e^A(0) - \rho_e^S(0)] \quad (5.2)$$

avec Z la charge du noyau Mössbauer absorbeur, e la charge élémentaire, R la demi-somme des rayons de ce même noyau dans l'état fondamental et dans l'état excité et δR la différence entre ces deux rayons. Les quantités $\rho_e^A(0)$ et $\rho_e^S(0)$ représentent ici les densités électroniques non relativistes du noyau absorbeur (A) et du noyau source (S). Il est à noter que la plupart des études Mössbauer sont réalisées à basse température et utilisent le fer métallique comme noyau (S) de référence.

Etant donné que l'ensemble des facteurs constituant l'expression 5.2 sont constants à l'exception de la quantité $\rho_e^A(0)$, on peut établir la relation simplifiée suivante :

$$\delta = a(\rho_e^A(0) - \rho_{ref}(0)) + b = f(\rho_e^A(0)) \quad (5.3)$$

La seule variable de cette équation est la densité électronique $\rho_e^A(0)$ du noyau Mössbauer absorbeur. Cette quantité est directement accessible à partir des calculs DFT que nous avons réalisés à l'aide du programme de chimie quantique Amsterdam Density Fonctionnal (ADF). Le paramètre $\rho_{ref}(0)$ est généralement une constante dont la valeur standart, $\rho_{ref}(0) = 11800 \text{ au}^{-3}$, est choisie de manière à reproduire correctement la valeur de la densité électronique du noyau de fer dans l'état métal pur.

Les paramètres a et b seront extraits des courbes de calibration que nous avons mises en place pour une série de complexes de fer et que nous présenterons dans la suite de cette section.

▪ *L'éclatement quadripolaire ΔE_Q*

Ce paramètre est directement proportionnel au gradient de champ électrique (EFG) autour du noyau lorsque celui-ci admet une distribution de charge asymétrique en son sein. Le tenseur EFG caractérisant ce champ électrique non uniforme est noté ∇E et ses composantes ∇E_{ij} prennent la forme suivante :

$$\nabla E_{ij} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = -V_{ij} \quad \{x_i, x_j = x, y, z\} \quad (5.4)$$

La relation 5.4 nous permet de définir l'éclatement quadrupolaire comme suit :

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_z}{2} \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)} \quad (5.5)$$

Dans cette équation, e représente la charge élémentaire et Q le moment quadrupolaire du ^{57}Fe dans son état nucléaire excité $I = 3/2$. Bien que la valeur de ce paramètre ne soit pas connue de façon exacte, on choisit généralement de prendre $Q = 0.15$ barn ce qui correspond à la valeur standard référencée dans la plupart des études théoriques modélisant les paramètres Mössbauer. La quantité η est ici le paramètre d'asymétrie défini comme suit :

$$\eta = \left(\frac{V_x - V_y}{V_z} \right) \quad (5.6)$$

sachant que V_x, V_y, V_z sont les trois valeurs propres du tenseur EFG obtenues à l'issue de la diagonalisation de celui-ci. La modélisation théorique de la grandeur ΔE_Q revient donc au final à calculer les différentes composantes du tenseur EFG et à extraire ces trois valeurs propres.

Pour une orbitale moléculaire $|\varphi_0\rangle$ donnée correspondant à une combinaison linéaire des orbitales d de l'ion de fer, les composantes V_{ij} du tenseur EFG peuvent alternativement être écrites comme suit [2] :

$$V_{ij} = \langle \varphi_0 | V \hat{L}_{ij} | \varphi_0 \rangle \quad (5.7)$$

La quantité V est définie par :

$$V = \frac{I}{7} |e| \langle r^{-3} \rangle (1 - R_0) \quad (5.8)$$

où $\langle r^{-3} \rangle$ est la valeur moyenne attendue sur l'ensemble des orbitales d, e la charge élémentaire et $(1 - R_0)$ le facteur de Sternheimer tenant compte de la distorsion du noyau de fer considéré. Soit \hat{L} le moment cinétique orbital de ce même ion, on définit l'opérateur \hat{L}_{ij} comme suit [3] :

$$\hat{L}_{ij} = \hat{L}_i \hat{L}_j + \hat{L}_j \hat{L}_i - \frac{2}{3} \delta_{ij} L(L+1) \quad (5.9)$$

A l'aide des équations présentées ci-dessus, il est possible d'exprimer les différentes composantes V_{ij} du tenseur EFG de manière analytique.

Définissons l'orbitale moléculaire $|\varphi_0\rangle$ sur la base des cinq orbitales d de l'ion fer ($L = 2$) :

$$|\varphi_0\rangle = \alpha|d_{z^2}\rangle + \beta|d_{x^2-y^2}\rangle + \gamma|d_{xy}\rangle + \delta|d_{xz}\rangle + \varepsilon|d_{yz}\rangle \quad (5.10)$$

A l'aide du tableau 4.2 que nous avons présenté lors du précédent chapitre et qui donnait les différents éléments de matrice des opérateurs \hat{L}_x , \hat{L}_y et \hat{L}_z sur la base des OA d, calculons les composantes V_{ij} du tenseur EFG.

▪ **Cas de la composante V_{xx}**

$$\begin{cases} V_{xx} = \langle \varphi_0 | \hat{L}_{xx} | \varphi_0 \rangle = 2 \langle \varphi_0 | (\hat{L}_x \cdot \hat{L}_x) | \varphi_0 \rangle - \frac{2}{3} \delta_{xx} L(L+1) \\ \langle \varphi_0 | \hat{L}_x \cdot \hat{L}_x | \varphi_0 \rangle = 3\alpha^2 + 2\sqrt{3}\alpha\beta + \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2 + 4\varepsilon^2 \end{cases} \quad (5.11)$$

$$V_{xx} = 6\alpha^2 + 2\beta^2 + 4\sqrt{3}\alpha\beta + 2\gamma^2 + 2\delta^2 + 8\varepsilon^2 - 4 \quad (5.12)$$

▪ **Cas de la composante V_{xy}**

$$\begin{cases} V_{xy} = \langle \varphi_0 | \hat{L}_{xy} | \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_0 | (\hat{L}_x \cdot \hat{L}_y + \hat{L}_y \cdot \hat{L}_x) | \varphi_0 \rangle \\ \langle \varphi_0 | \hat{L}_x \cdot \hat{L}_y | \varphi_0 \rangle = 2\sqrt{3}\alpha\gamma - 3\delta\varepsilon = \langle \varphi_0 | \hat{L}_y \cdot \hat{L}_x | \varphi_0 \rangle \end{cases} \quad (5.13)$$

$$V_{xy} = 4\sqrt{3}\alpha\gamma - 6\delta\varepsilon \quad (5.14)$$

▪ **Cas de la composante V_{xz}**

$$\begin{cases} V_{xz} = \langle \varphi_0 | \hat{L}_{xz} | \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_0 | (\hat{L}_x \cdot \hat{L}_z + \hat{L}_z \cdot \hat{L}_x) | \varphi_0 \rangle \\ \langle \varphi_0 | \hat{L}_x \cdot \hat{L}_z | \varphi_0 \rangle = -\sqrt{3}\alpha\delta - 3\beta\delta - 3\gamma\varepsilon = \langle \varphi_0 | \hat{L}_z \cdot \hat{L}_x | \varphi_0 \rangle \end{cases} \quad (5.15)$$

$$V_{xz} = -2\sqrt{3}\alpha\delta - 6\beta\delta - 6\gamma\varepsilon \quad (5.16)$$

▪ **Cas de la composante V_{yy}**

$$\begin{cases} V_{yy} = \langle \varphi_0 | \hat{L}_{yy} | \varphi_0 \rangle = 2 \langle \varphi_0 | (\hat{L}_y \cdot \hat{L}_y) | \varphi_0 \rangle - \frac{2}{3} \delta_{yy} L(L+1) \\ \langle \varphi_0 | \hat{L}_y \cdot \hat{L}_y | \varphi_0 \rangle = 3\alpha^2 - 2\sqrt{3}\alpha\beta + \beta^2 + \gamma^2 + 4\delta^2 + 4\varepsilon^2 \end{cases} \quad (5.17)$$

$$V_{yy} = 6\alpha^2 + 2\beta^2 - 4\sqrt{3}\alpha\beta + 2\gamma^2 + 8\delta^2 + 2\varepsilon^2 - 4 \quad (5.18)$$

▪ *Cas de la composante V_{yz}*

$$\begin{cases} V_{xy} = \langle \varphi_0 | \hat{L}_{yz} | \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_0 | (\hat{L}_x \cdot \hat{L}_y + \hat{L}_y \cdot \hat{L}_x) | \varphi_0 \rangle \\ \langle \varphi_0 | \hat{L}_x \cdot \hat{L}_z | \varphi_0 \rangle = -\sqrt{3}\alpha\varepsilon + 3\varepsilon\beta - 3\gamma\delta = \langle \varphi_0 | \hat{L}_z \cdot \hat{L}_x | \varphi_0 \rangle \end{cases} \quad (5.19)$$

$$V_{yz} = -2\sqrt{3}\alpha\varepsilon - 6\gamma\delta - 6\beta\varepsilon \quad (5.20)$$

▪ *Cas de la composante V_{zz}*

$$\begin{cases} V_{zz} = \langle \varphi_0 | \hat{L}_{zz} | \varphi_0 \rangle = 2\langle \varphi_0 | (\hat{L}_z \cdot \hat{L}_z) | \varphi_0 \rangle - \frac{2}{3}\delta_{zz}L(L+1) \\ \langle \varphi_0 | \hat{L}_z \cdot \hat{L}_z | \varphi_0 \rangle = 4\beta^2 + 4\gamma^2 + \delta^2 + \varepsilon^2 \end{cases} \quad (5.21)$$

$$V_{zz} = 8\beta^2 + 8\gamma^2 + 2\delta^2 + 2\varepsilon^2 - 4 \quad (5.22)$$

Le tableau suivant présente un récapitulatif simplifié des expressions établies ci-dessus pour le cas d'une orbitale moléculaire $|\varphi_0\rangle$ admettant une seule et unique contribution d'orbitale d :

Orbitale d	Valeurs propres		
	V_x	V_y	V_z
$ d_{z^2}\rangle$	2	2	-4
$ d_{x^2-y^2}\rangle$	-2	-2	4
$ d_{xy}\rangle$	-2	-2	4
$ d_{xz}\rangle$	-2	4	-2
$ d_{yz}\rangle$	4	-2	-2

Tableau 5.1 : Valeurs propres du tenseur EFG en fonction des contributions d'OA d

Ce tableau [4] nous montre que les amplitudes respectives des composantes V_i $\{i = x, y, z\}$ le long des axes "réels" sont fonctions du type d'orbitale d décrivant l'état fondamental de l'ion fer. Ceci est donc à ne pas confondre avec la convention généralement adoptée par les expérimentateurs qui est : $|V_z| > |V_y| > |V_x|$. Concrètement, pour un complexe de fer donné, nos calculs vont nous donner accès à sa structure électronique. A partir de celle-ci, nous extrairons les différents coefficients $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ des orbitales d impliquées dans les OM occupées qui décrivent l'état fondamental de l'ion fer considéré. Une fois cette procédure effectuée, un programme en langage fortran nous permettra de calculer les trois valeurs propres V_x, V_y, V_z et la grandeur ΔE_Q caractéristique du système étudié. Les valeurs de ΔE_Q obtenues par les calculs théoriques seront alors directement comparables avec celles issues des études spectroscopiques expérimentales.

V. 2. Le système de référence : le complexe de fer

V.2.1. Etat de l'art

Dans le domaine de la chimie bio-inorganique, plusieurs groupes de recherche ont tentés d'établir des corrélations entre les données issues de l'expérience et celles issues de calculs théoriques. Le but avoué de cette démarche est de faire correspondre les calculs avec les contraintes bien connues de l'expérience et ainsi, de pouvoir juger de la validité de la méthode de calcul employée. Compte tenu du large panel de données accumulées dans le domaine de la spectroscopie Mössbauer, plusieurs auteurs se sont intéressés à relier le déplacement isomérique qui est la donnée expérimentale avec la densité électronique totale constituant le paramètre calculé sachant qu'en théorie, il existe une corrélation universelle permettant de lier ces deux quantités. Les études ainsi entreprises se sont focalisées sur un vaste ensemble de complexes de fer à environnements et degrés d'oxydations variables ce qui a permis d'extraire différentes courbes de calibration dont les paramètres sont fonction du type de méthode utilisée. Parmi ces différentes études, nous avons choisi d'en présenter quatre en particulier car elles mettent en jeu différentes méthodes de calculs.

La première de ces quatre études est celle réalisée par F.Neese [5] : elle est basée sur un ensemble de 15 complexes monomériques de fer dont les paramètres Mössbauer expérimentaux ($\delta, \Delta E_Q$) sont bien connus de la littérature. Au sein de ces différents composés, les ions métalliques de fer admettent des degrés d'oxydation, des états de spin et des environnements variables : il peut ainsi être dans un état oxydé (Fe^{3+}) ou réduit (Fe^{2+}), en configuration bas spin ($S = 1/2$ et $S = 0$) ou haut spin ($S = 5/2$ et $S = 2$) et en champ de ligand octaédrique ($[\text{FeL}_6]^{(n-6q)+}$) ou tétraédrique ($([\text{FeL}_4]^{(n-4q)+})$). La diversité des complexes sélectionnés va permettre de couvrir une large gamme de déplacements isomériques expérimentaux, ceux-ci étant sensibles à la nature chimique et à l'état redox de l'ion considéré. Pour la prédiction du paramètre expérimental δ , F.Neese s'est appuyé sur le calcul de la densité électronique totale $\rho_e^A(0)$ à l'aide de la méthode DFT et du logiciel de chimie quantique ORCA. Pour ce faire, il a utilisé deux types de fonctionnelles : BP86 (pure, GGA) et B3LYP (hybride). F.Neese a ainsi pu mettre en place deux courbes de calibration distinctes selon le type de fonctionnelle utilisée, nous avons reporté ci-dessous (figure 5.1) les courbes associées à chacune de ces corrélations et les équations de régression linéaires obtenus par l'auteur.

Les résultats obtenus sont probants dans les deux cas bien que ce soit la courbe de calibration résultant de l'utilisation de B3LYP qui possède le meilleur coefficient de corrélation. Cependant, nous pouvons émettre deux points de critiques quant à cette étude en ce qui concerne la méthodologie et la sélection des données. Tout d'abord, les calculs relatifs aux différents complexes ne sont pas réalisés à même niveau puisque certaines des géométries utilisées sont issues de données cristallographiques tandis que d'autres résultent d'optimisation de géométries. Ensuite, les déplacements isomériques utilisés pour établir la courbe de calibration ne sont pas référencés de la même manière en termes de température et de noyau source ce qui peut fausser une partie des résultats obtenus.

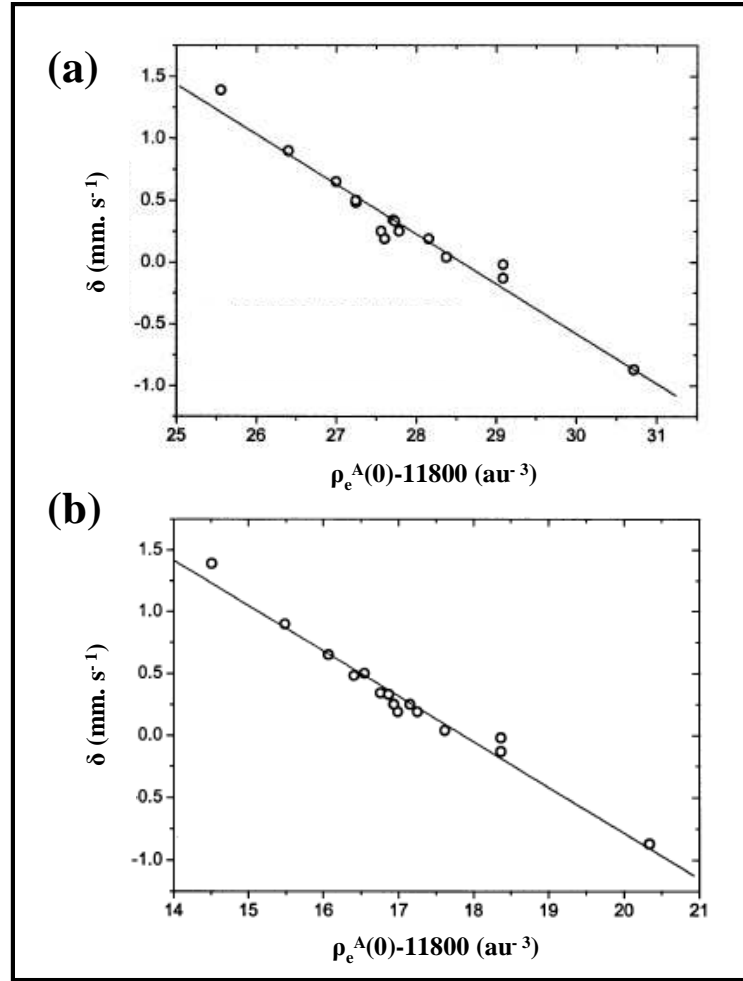


Figure 5.1 : Courbes de calibration $\delta = f(\rho_e^A(0))$

$$(a) \text{ BP86 : } \delta = -0,4032 \times (\rho_e^A(0) - 11800) + 11,5152 \quad \text{corr} = 0,978 \quad (5.23)$$

$$(b) \text{ B3LYP : } \delta = -0,3666 \times (\rho_e^A(0) - 11800) + 6,54806 \quad \text{corr} = 0,986 \quad (5.24)$$

La seconde étude que nous allons présenter est celle réalisée par Y. Zhang *et al.* [6]. Leur travail comporte deux parties distinctes dont l'objectif commun est la prédiction du déplacement isomérique expérimental δ grâce au calcul théorique de la densité électronique totale $\rho_e^A(0)$. Pour commencer, les auteurs ont sélectionné un ensemble bien connu de quatre systèmes inorganiques à base de fer afin d'évaluer les impacts respectifs des méthodes de calculs utilisées selon qu'elles sont de type Hartree-Fock (HF) pur ou DFT pure/hybride. Pour ce faire, Y.Zhan *et al.* ont utilisé le logiciel de chimie quantique Gaussian 98 et ont testé les fonctionnelles BPW91 (pure, GGA) et B3LYP (hybride). Par la suite, ils ont étendu leurs investigations à une série de 24 composés allant de simples complexes métalliques à des systèmes modèles de métalloprotéines et de métalloporphyrines, ce qui leur a permis d'établir des courbes de calibration comme celles présentées ci-dessous (figure 5.2).

Comme précédemment, la corrélation entre les calculs et l'expérience est vérifiée dans les deux cas bien que les résultats issus de l'utilisation de la méthode DFT hybride (B3LYP) semblent quelque peu meilleurs que ceux issus de l'utilisation de la DFT pure (BPW91). De nouveau, nous pouvons émettre une forme de critique à ces résultats dans le sens où les composés sélectionnés vont du simple complexe au site actif de protéine et sont donc très - voire trop - différents les uns des autres, ce qui peut donner lieu à discussion quant à la mise en place d'une corrélation calculs-expérience unique. De plus, certaines des géométries utilisées par les auteurs pour leurs calculs sont alternativement issues de données cristallographiques et d'optimisations de géométries.

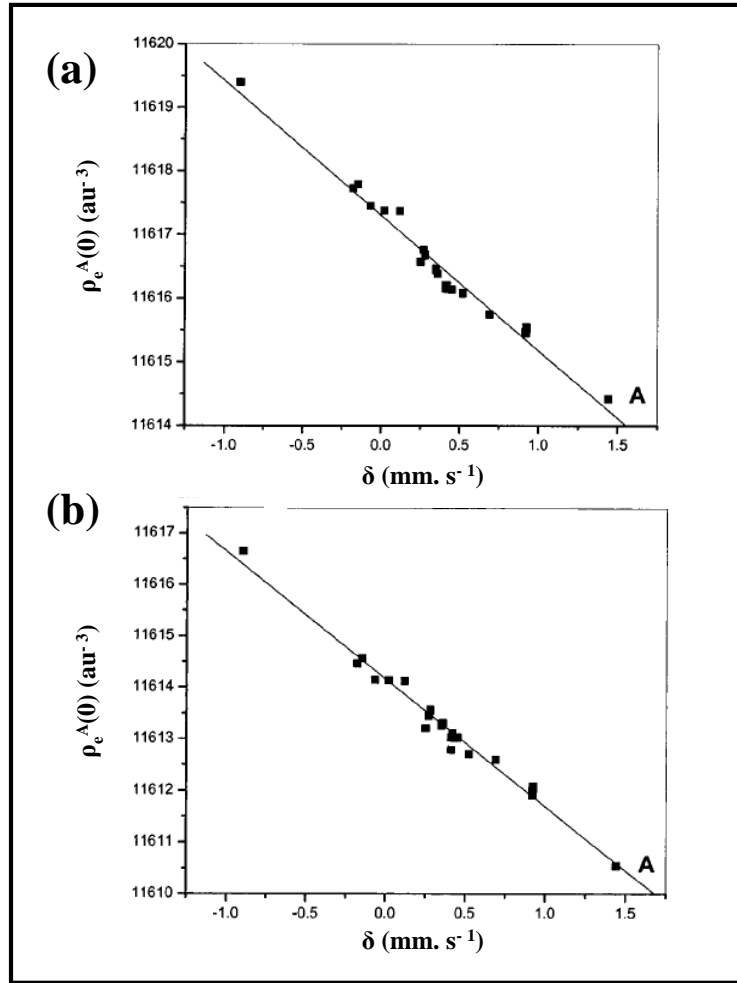


Figure 5.2 : Courbes de calibration $\delta = f(\rho_e^A(0))$

$$(a) \text{ BPW91 : } \delta = -0,4710 \times (\rho_e^A(0) - 11800) - 86,0517 \quad R^2 = 0,973 \quad (5.25)$$

$$(b) \text{ B3LYP : } \delta = -0,4040 \times (\rho_e^A(0) - 11800) - 75,0794 \quad R^2 = 0,981 \quad (5.26)$$

La troisième étude que nous allons présenter est celle réalisée par L.Noodleman *et al.* [7]. Leur travail comporte deux parties distinctes dont l'objectif commun est la prédiction des paramètres Mössbauer expérimentaux grâce au calcul des grandeurs théoriques associées. Pour commencer, les auteurs ont sélectionné un ensemble de 21 complexes monomériques et dimériques de fer dans le but d'établir une corrélation directe pour chacun des complexes étudiés entre le déplacement isomérique expérimental δ et la densité électronique $\rho_e^A(0)$ calculée. Pour ce faire, les auteurs ont utilisé le logiciel de chimie quantique ADF 2002 et la méthode DFT pure associée à la fonctionnelle PW91. Il est à noter que ces auteurs ont effectué le calcul de la densité électronique totale $\rho_e^A(0)$ mais aussi celui du déplacement isomérique δ grâce au programme HYPER2000. Nous ne commenterons pas les résultats obtenus quant à la modélisation de ce paramètre, nous allons uniquement nous intéresser à la courbe de calibration présentée ci-dessous (figure 5.3). Comme précédemment, la corrélation calculs-expérience semble être de bonne qualité mais de nouveau, il est possible d'émettre une forme de critique à ces résultats; critique elle-même formulée par les auteurs de ce travail et sur laquelle nous reviendrons lors de introduction de nos résultats.

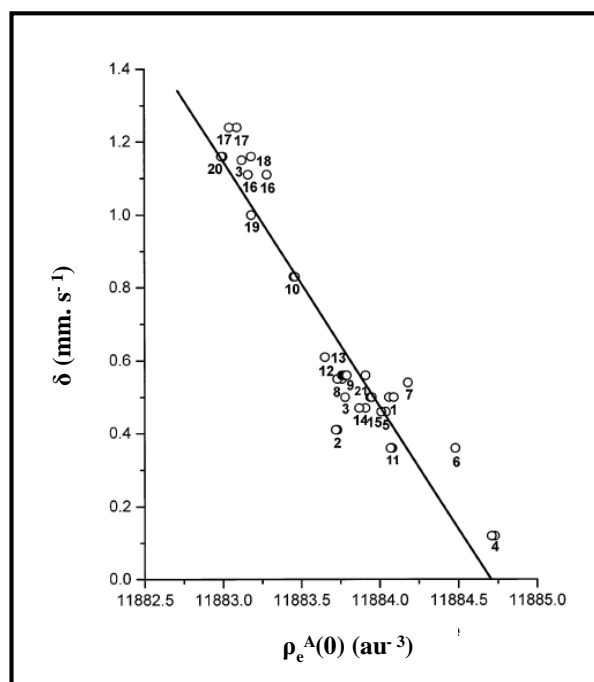


Figure 5.3 : Courbes de calibration $\delta = f(\rho_e^A(0))$

$$\text{PW91 : } \delta = -0,6640 \times (\rho_e^A(0) - 11884) - 0,4780 \quad \text{corr} = -0,940 \quad (5.27)$$

Concernant les corrélation $\delta = f(\rho_e^A(0))$ et les courbes de calibration correspondantes, L.Noodleman *et al.* ont remarqué que la valeur de la pente de ces courbes était fonction de la méthode de calcul employée, de la qualité de la base utilisée et du jeu de composés modèles sélectionnés comme le montre le tableau 5.1. En principe, une valeur exacte de la pente de ces courbes existe mais, en pratique, cette valeur peut varier en fonction du potentiel d'échange-corrélation appliqué pour les calculs DFT effectués dans ce sens.

Ils ont enfin pointé du doigt le fait que cette valeur de pente diminuait lors de l'inclusion croissante d'échange HF au sein des calculs théoriques. Au final, plus le potentiel utilisé sera bon et de qualité suffisante, plus la corrélation établie sera fiable et précise.

Auteurs	Méthode et Détails	Valeur de pente
F.Neese	DFT pure (BP86)	-0,4032
F.Neese	DFT hybride (B3LYP)	-0,3666
Y.Zhang <i>et al.</i>	DFT pure (BPW91)	-0,4710
Y.Zhang <i>et al.</i>	DFT hybride (B3LYP)	-0,4040
Y.Zhang <i>et al.</i>	HF pur	-0,3471
L.Noodleman <i>et al.</i>	DFT pure (BP86)	-0,4700
L.Noodleman <i>et al.</i>	DFT pure (PW91)	-0,6640

Tableau 5.2 : Variation des valeurs de pente en fonction de la méthode de calcul

Par la suite, L.Noodleman *et al.* ont effectué une étude similaire concernant l'éclatement quadripolaire. Ils ont de nouveau utilisé leur sélection de 21 complexes monomériques et dimériques de fer dans le but d'établir une corrélation directe pour chacun des complexes étudiés entre l'éclatement quadripolaire expérimental ΔE_Q^{exp} et l'éclatement quadripolaire calculé ΔE_Q^{calc} . Pour ce faire, les auteurs ont utilisé le logiciel de chimie quantique ADF 2002 et la méthode DFT pure associée à la fonctionnelle PW91. Le calcul de l'éclatement quadripolaire est directement issu du tenseur EFG qui est fourni par l'un des sous-programmes du logiciel ADF 2002. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous (figure 5.4) et les auteurs vérifient bien la corrélation calculs-expérience pour la modélisation de ce paramètre.

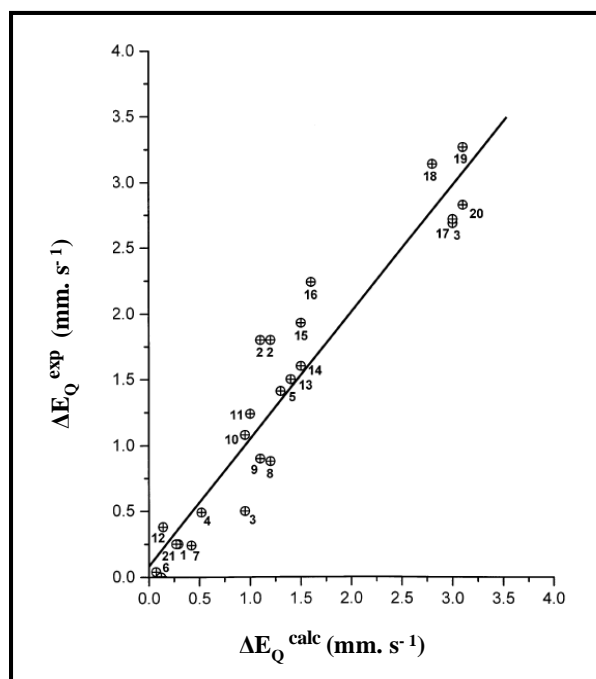


Figure 5.4 : Courbes de calibration $\Delta E_Q^{exp} = f(\Delta E_Q^{calc})$

$$\text{PW91 : } \Delta E_Q^{exp} = 0,960 \times \Delta E_Q^{calc} + 0,120 \quad \text{corr} = 0,950 \quad (5.28)$$

La dernière étude que nous allons présenter est celle réalisée par V.N Nemykin *et al.* [8] et c'est également la plus récente des quatre études auxquelles nous nous sommes intéressée. Leur travail comporte deux parties distinctes dont l'objectif commun est la prédiction des paramètres Mössbauer expérimentaux grâce au calcul des grandeurs théoriques associées. Pour commencer, les auteurs ont entrepris la modélisation du déplacement isomérique expérimental δ et ont ainsi sélectionné un ensemble de 31 complexes monomériques de fer dont les degrés d'oxydation, les états de spin et les environnements sont variables. Ils ont ensuite effectué le calcul de la densité électronique $\rho_e^A(0)$ de ces différents complexes afin d'établir une corrélation entre le paramètre expérimental et la quantité calculée. Pour ce faire, ils ont utilisé le logiciel de chimie quantique Gaussian 98 et ont tenté d'évaluer l'impact de différents facteurs sur la valeur de la grandeur $\rho_e^A(0)$ ainsi calculée. Les auteurs ont donc utilisé les méthodes DFT pure/hybride associées aux fonctionnelles BPW91 et B3LYP, ils ont alternativement testé trois différents jeux de géométries moléculaires (données cristallographiques, optimisations BP86 et B3LYP) et ont enfin fait varier le type de base employée (contraction ou non-contraction des fonctions s décrivant la région de cœur de l'ion de fer étudié). Nous avons reporté ci-dessous les courbes de calibration et les équations de régression linéaire obtenues par ces auteurs dans leur étude des géométries moléculaires issues des données cristallographiques.

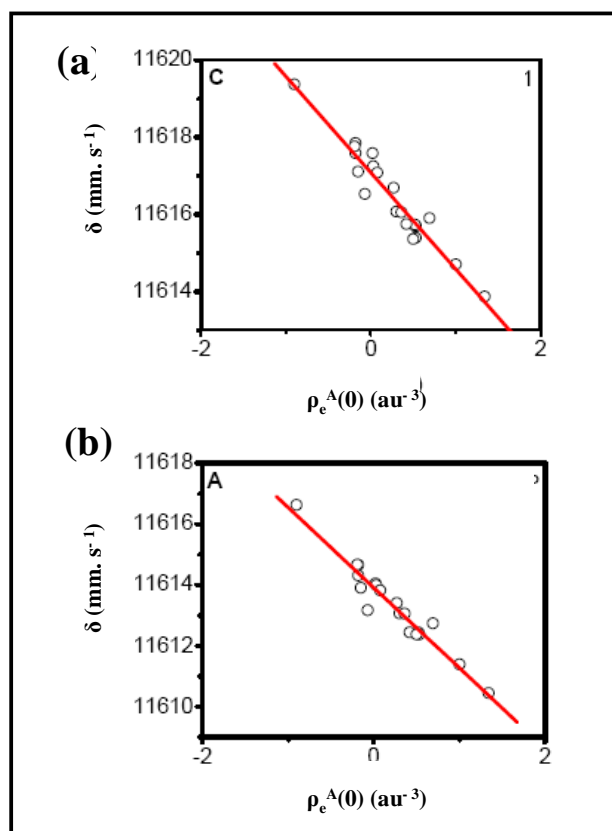


Figure 5.5 : Courbes de calibration $\delta = f(\rho_e^A(0))$

$$(a) \text{ BPW91 : } \delta = -0,4203 \times (\rho_e^A(0) - 11800) - 76,7951 \quad \text{corr} = 0,978 \quad (5.29)$$

$$(b) \text{ B3LYP : } \delta = -0,3852 \times (\rho_e^A(0) - 11800) - 71,5916 \quad \text{corr} = 0,987 \quad (5.30)$$

Les résultats obtenus sont probants dans les deux cas bien que ce soit la courbe de calibration résultant de l'utilisation de B3LYP qui possède le meilleur coefficient de corrélation. Les auteurs ont également obtenu des corrélations calculs-expérience probantes pour les deux autres jeux de géométries moléculaires et ont pu montrer que les deux types de bases employées donnaient des résultats de qualité équivalente. Cependant, nous pouvons de nouveau émettre un point de critique quant aux valeurs de déplacements isomériques utilisés pour établir les courbes de calibration (utilisant différentes températures de référence). Par la suite, les auteurs ont effectué une étude similaire concernant l'éclatement quadripolaire. Ils ont de nouveau utilisé leur sélection de 31 complexes monomériques de fer dans le but d'établir une corrélation directe entre l'éclatement quadripolaire expérimental ΔE_Q^{exp} et l'éclatement quadripolaire calculé ΔE_Q^{calc} . Pour ce faire, les auteurs ont adopté la même démarche que précédemment et ont alternativement testé différentes méthodes DFT, jeux de géométries moléculaires et types de base. Les résultats obtenus pour l'étude des géométries moléculaires issues des données cristallographiques sont présentés ci-dessous (figure 5.6) : les auteurs vérifient bien la corrélation calculs-expérience pour la modélisation de ce paramètre et ont également été en mesure de généraliser ce constat quelle que soit la méthode DFT employée ou le jeu de géométries moléculaires utilisées.

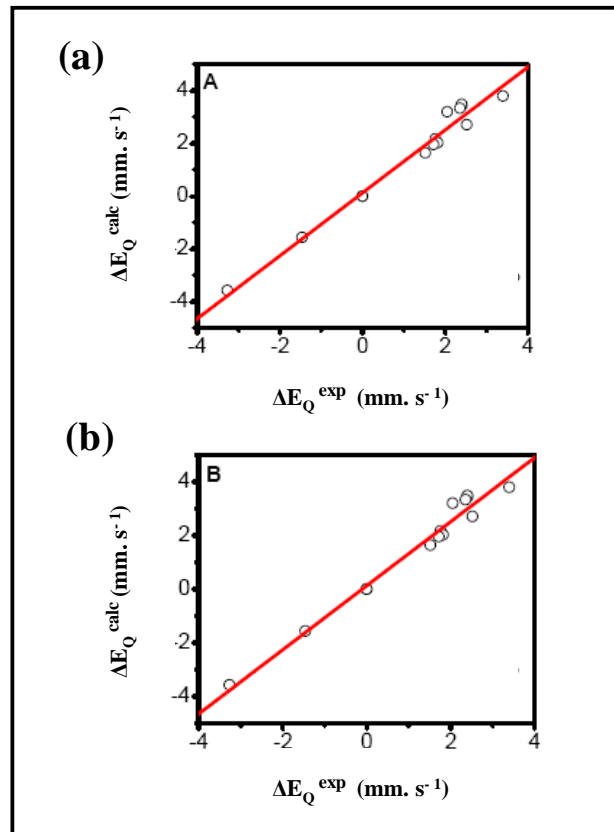


Figure 5.6 : Courbes de calibration $\Delta E_Q^{exp} = f(\Delta E_Q^{calc})$

$$(a) \text{ BPW91 : } \Delta E_Q^{exp} = 1,0945 \times \Delta E_Q^{calc} - 0,1458 \quad corr = 0,984 \quad (5.31)$$

$$(b) \text{ B3LYP : } \Delta E_Q^{exp} = 0,892 \times \Delta E_Q^{calc} - 0,140 \quad corr = 0,986 \quad (5.32)$$

En dernier lieu et avant d'introduire les résultats que nous avons obtenus pour la modélisation théorique des paramètres Mössbauer, nous allons revenir à la courbe de calibration $\delta = f(\rho_e^A(0))$ présentée plus haut dans le cadre de l'étude réalisée par L.Noodleman *et al.*. A partir de la liste des composés utilisés pour établir leur corrélation, nous avons retravaillé ces données afin de distinguer les différents systèmes selon le degré d'oxydation du centre métallique de fer. Nous avons ainsi obtenu le graphe présenté ci-dessous et on constate une séparation des différents composés en deux groupes distincts : un premier groupe contenant les complexes de Fe^{2+} et un second groupe contenant les complexes de Fe^{3+} .

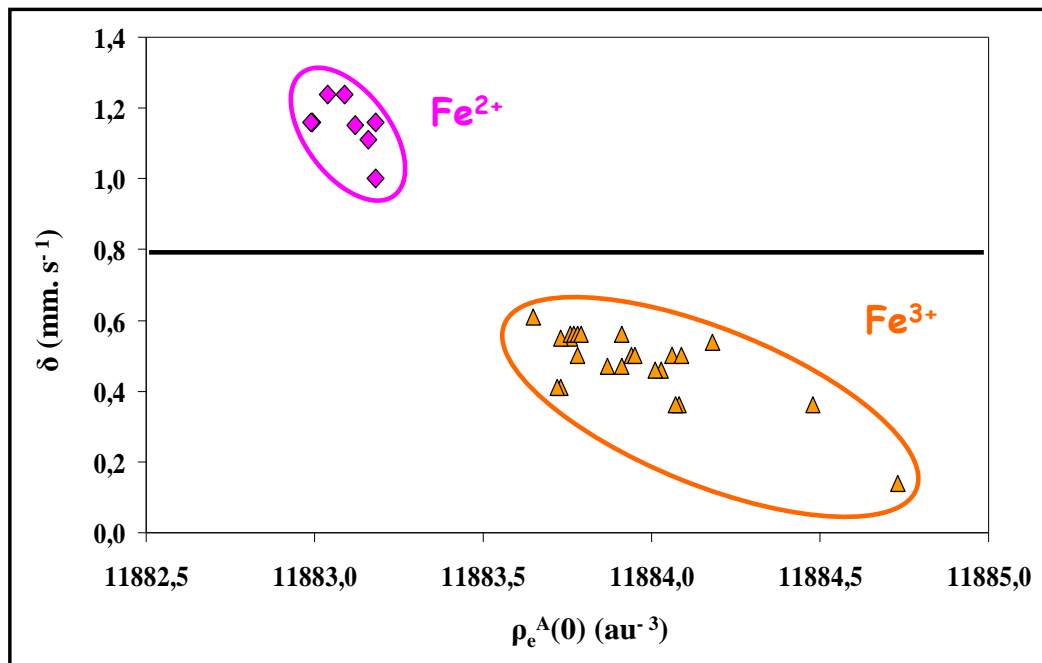


Figure 5.7 : Courbes de calibration $\delta = f(\rho_e^A(0))$

Ce premier résultat nous a ainsi conduit à envisager deux possibilités quant aux courbes de calibration que nous souhaitions établir :

- Soit nous visions à une corrélation unique entre le paramètre expérimental et le paramètre calculé comme le suggérait les trois études présentées plus haut.
- Soit nous considérons différentes courbes de calibration selon la nature et le degré d'oxydation de l'ion central.

Une premier élément de réponse a été apportée il y a peu de temps par L.Noodleman et ses collaborateurs [9]. En effet, ces derniers ont constaté un problème concernant la corrélation qu'ils avaient mise en place lors de leur première étude : sur la courbe de calibration correspondante, les sites ferreux et les sites ferriques étaient en effet très espacés et séparés les uns des autres comme nous venons de le noter. Cela les a ainsi conduit à traiter séparément les paramètres Mössbauer relatifs aux complexes ferreux de ceux concernant les complexes ferriques. Pour justifier leur choix, les auteurs ont supposé que l'ion ferreux Fe^{2+} , étant riche en électrons, est plus sensible aux effets d'environnement tels que la nature de ses ligands ou l'influence du solvant. Ils ont également proposé de tenir compte des possibles transferts de charge du centre ferreux (impliquant la première sphère de coordination de l'ion) vers son environnement direct.

V.2.2. Courbes de calibration

Nous allons maintenant présenter les résultats que nous avons obtenus lors de notre étude visant à établir des corrélations entre les calculs théoriques et les paramètres Mössbauer expérimentaux. Celle-ci est basée sur un ensemble varié de 16 complexes monomériques de fer dont les paramètres Mössbauer expérimentaux sont bien connus de la littérature. Les calculs de la densité électronique totale $\rho_e^A(0)$ et de l'éclatement quadripolaire ΔE_Q^{calc} ont été réalisés à l'aide du logiciel de chimie quantique ADF 2006 en précision six et avec une base Triple Zeta plus deux fonctions de polarisation (TZ2P). Nous avons fait appel à la méthode DFT pure/hybride et nous avons testé trois types de fonctionnelles : BP86 (pure, GGA), PW91 (pure, GGA) et B3LYP (hybride).

V.2.2.i Modélisation du déplacement isomérique

Pour cette étude, nous avons sélectionné une série de 16 complexes monomériques de fer dont les degrés d'oxydation (D.O : Fe^{2+} ou Fe^{3+}), les états de spin (HS pour Haut Spin ou BS pour Bas Spin) et les environnements (octaédrique, tétraédrique, etc.) sont variables, comme le montre le tableau suivant :

Complexe	Charge	D.O	Spin	Configuration
$[\text{Fe}(\text{Cl})_4]$	-1	III	5/2	HS
$[\text{Fe}(\text{Br})_4]$	-1	III	5/2	HS
$[\text{Fe}(\text{SMet})_4]$	-3	III	5/2	HS
$[\text{Fe}(\text{Cl})_6]$	-3	III	5/2	HS
$[\text{Fe}(\text{F})_6]$	-3	III	5/2	HS
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-3	III	1/2	BS
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]$	+3	III	5/2	HS
$[\text{Fe}(\text{cyclam})(\text{NO})\text{Cl}]$	+1	III	1/2	BS
$[\text{Fe}(\text{F})_3]$	-1	II	2	HS
$[\text{Fe}(\text{Cl})_4]$	-2	II	2	HS
$[\text{Fe}(\text{SMet})_4]$	-2	II	2	HS
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-4	II	0	BS
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]$	+2	II	2	HS
$[\text{Fe}(\text{pyS}_4)(\text{NO})]$	+1	II	0	BS
$[\text{Fe}(\text{pyS}_4)(\text{NO})]$	0	II	0	BS
$[\text{Fe}(\text{pyS}_4)(\text{CO})]$	0	II	0	BS

Tableau 5.3 : Présentation des différents complexes monomériques de fer étudiés

Une fois l'ensemble des complexes sélectionnés, nous avons effectué des recherches bibliographiques concernant les paramètres Mössbauer expérimentaux de ces systèmes et ce, afin de parer au problème d'harmonicité relevé pour le cas de l'étude menée par F.Neese. Pour ce faire, l'ensemble des données relevées dans la littérature concernant les mesures expérimentales réalisées à basse température (4.2K) et utilisant le fer métal comme noyau source de référence. Ces données sont présentées dans le tableau 5.4.

Complexe	D.O	Déplacements Isomériques δ (mm.s ⁻¹)	Référence
[Fe(Cl) ₄]	III	0,36	[10]
[Fe(Br) ₄]	III	0,35	[10]
[Fe(SMet) ₄]	III	0,32	[11]
[Fe(Cl) ₆]	III	0,56	[12]
[Fe(F) ₆]	III	0,61	[13]
[Fe(CN) ₆]	III	0	[14]
[Fe(H ₂ O) ₆]	III	0,50	[15]
[Fe(cyclam)(NO)Cl]	III	0,27	[16]
[Fe(F) ₃]	II	1,44	[17]
[Fe(Cl) ₄]	II	1,00	[18]
[Fe(SMet) ₄]	II	0,70	[11]
[Fe(CN) ₆]	II	0,11	[17]
[Fe(H ₂ O) ₆]	II	1,39	[19]
[Fe(pyS ₄)(NO)]	II	0,04	[20]
[Fe(pyS ₄)(NO)]	II	0,33	[20]
[Fe(pyS ₄)(CO)]	II	0,19	[21]

Tableau 5.4 : Paramètres expérimentaux Mössbauer sélectionnés

Dans un premier temps, et à partir des données issues du tableau 5.4, nous avons effectué le calcul de la densité électronique totale $\rho_e^A(0)$ pour chacun des systèmes concernés. Pour établir une première corrélation calculs-expérience, nous avons testé la méthode DFT pure et la fonctionnelle d'échange-corrélation BP86 (GGA). L'ensemble des valeurs de densités calculées est présenté dans le tableau 5.5 et en figure 5.8 présente les courbes de calibration obtenues en fonction du degré d'oxydation (II ou III) des différents complexes étudiés. Nous avons ensuite effectué les régressions linéaires $\delta = f(\rho_e^A(0))$ pour l'ensemble des systèmes puis pour le groupe des complexes de Fe²⁺ et enfin, pour le groupe des complexes de Fe³⁺. La conclusion préliminaire de cette étude est que la mise en place d'une corrélation unique $\delta = f(\rho_e^A(0))$ semble être de moins bonne qualité que celles issues d'un traitement spécifique des différents composés de fer selon leurs états redox.

- **Corrélation globale**

$$\delta = -0.4215 \times (\rho_e^A(0) - 11800) + 11.2926 \quad \text{corr} = -0.925 \quad R^2 = 0.855 \quad (5.33)$$

- **Corrélation Famille (Fe³⁺)**

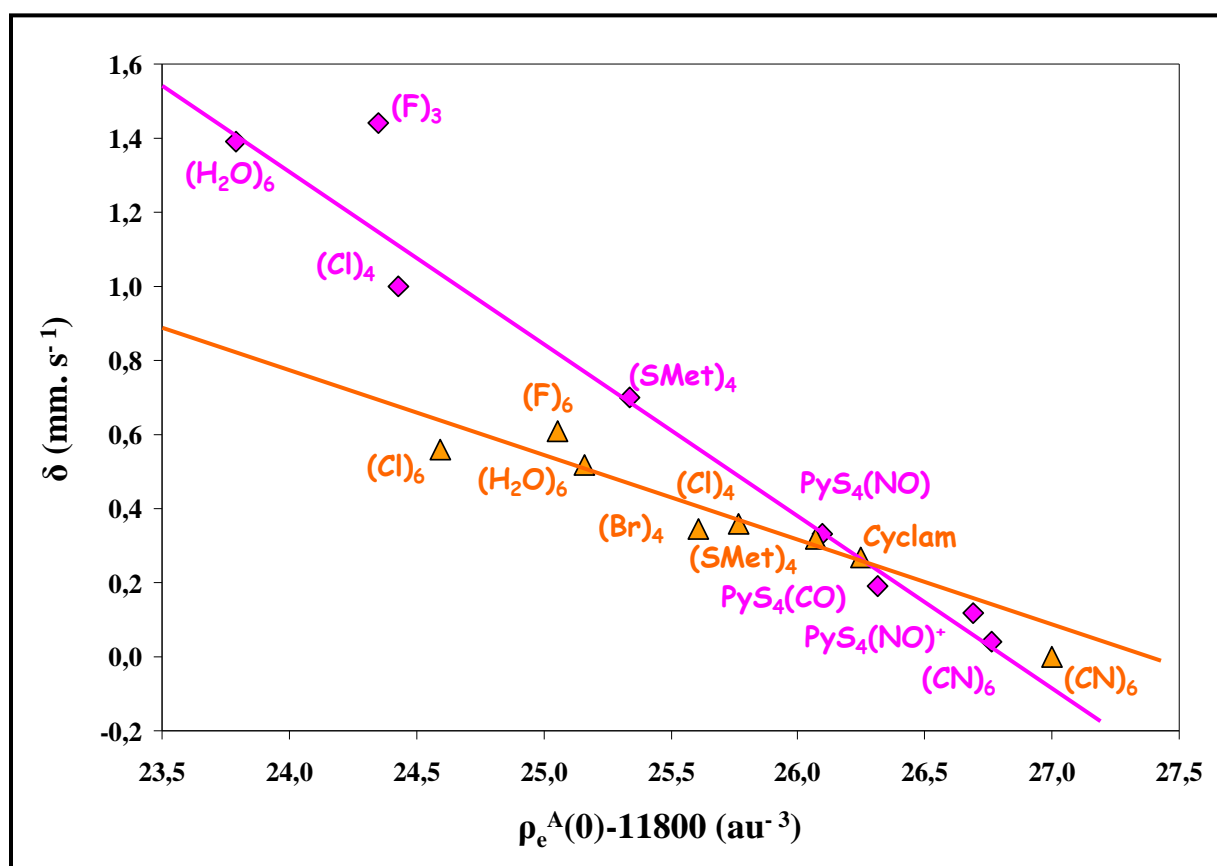
$$\delta = -0.2456 \times (\rho_e^A(0) - 11800) + 6.6825 \quad \text{corr} = -0.960 \quad R^2 = 0.922 \quad (5.34)$$

- **Corrélation Famille (Fe²⁺)**

$$\delta = -0.4802 \times (\rho_e^A(0) - 11800) + 12.8794 \quad \text{corr} = -0.978 \quad R^2 = 0.957 \quad (5.35)$$

Complexe	D.O	Densité Electronique $[\rho_e^A(0) - 11800]$	Déplacement Isomérique δ (mm.s ⁻¹)
[Fe(Cl) ₄]	III	25,766	0,36
[Fe(Br) ₄]	III	25,608	0,35
[Fe(SMet) ₄]	III	26,068	0,32
[Fe(Cl) ₆]	III	24,597	0,56
[Fe(F) ₆]	III	25,054	0,61
[Fe(CN) ₆]	III	27,001	0,00
[Fe(H ₂ O) ₆]	III	25,160	0,52
[Fe(cyclam)(NO)Cl]	III	26,249	0,27
[Fe(F) ₃]	II	24,349	1,44
[Fe(Cl) ₄]	II	24,426	1,00
[Fe(SMet) ₄]	II	25,336	0,70
[Fe(CN) ₆]	II	26,689	0,11
[Fe(H ₂ O) ₆]	II	23,788	1,39
[Fe(pyS ₄)(NO) ⁺]	II	26,761	0,04
[Fe(pyS ₄)(NO)]	II	26,096	0,33
[Fe(pyS ₄)(CO)]	II	26,311	0,19

Tableau 5.5 : Densités électroniques calculées (LDA VWN & GGA BP86)

Figure 5.8 : Courbes de calibration $\delta = f(\rho_e^A(0))$ (LDA VWN & GGA BP86)

Dans un deuxième temps, et en utilisant la même procédure que celle présentée plus haut, nous avons testé la méthode DFT pure et la fonctionnelle d'échange-corrélation PW91 (GGA). L'ensemble des valeurs de densités calculées sont présentées dans le tableau 5.6. La figure 5.9 présente les courbes de calibration obtenues en fonction du degré d'oxydation (II ou III) des différents complexes étudiés. Par ailleurs, le traitement des données que nous avons effectué en figure 5.7 (étude de L.Noodleman *et al.*) conduit également à l'obtention d'une courbe de calibration pour la famille des complexes ferriques. La corrélation que nous obtenons est de même qualité que celle de l'équation 5.37 (pente 0,303). La régression linéaire $\delta = f(\rho_e^A(0))$ effectuée sur l'ensemble des systèmes étudiés nous conduit à la même conclusion que celle issue du test de la fonctionnelle BP86 : la mise en place d'une corrélation unique $\delta = f(\rho_e^A(0))$ semble être de moins bonne qualité que celles issues d'un traitement spécifique des différents composés de fer selon leurs états redox.

- **Corrélation globale**

$$\delta = -0,4123 \times (\rho_e^A(0) - 11800) + 8,9022 \quad \text{corr} = -0,921 \quad R^2 = 0,848 \quad (5.36)$$

- **Corrélation Famille (Fe³⁺)**

$$\delta = -0,2834 \times (\rho_e^A(0) - 11800) + 6,1610 \quad \text{corr} = -0,961 \quad R^2 = 0,923 \quad (5.37)$$

- **Corrélation Famille (Fe²⁺)**

$$\delta = -0,4364 \times (\rho_e^A(0) - 11800) + 9,4966 \quad \text{corr} = -0,962 \quad R^2 = 0,925 \quad (5.38)$$

Complexe	D.O	Densité Electronique $[\rho_e^A(0) - 11800]$	Déplacement Isomérique δ (mm.s ⁻¹)
[Fe(Cl) ₄]	III	20,372	0,36
[Fe(Br) ₄]	III	20,643	0,35
[Fe(SMet) ₄]	III	20,644	0,32
[Fe(Cl) ₆]	III	20,104	0,56
[Fe(F) ₆]	III	19,362	0,61
[Fe(CN) ₆]	III	21,522	0
[Fe(H ₂ O) ₆]	III	19,863	0,52
[Fe(cyclam)(NO)Cl]	III	20,881	0,27
[Fe(F) ₃]	II	18,606	1,44
[Fe(Cl) ₄]	II	19,618	1,00
[Fe(SMet) ₄]	II	20,102	0,70
[Fe(CN) ₆]	II	22,111	0,11
[Fe(H ₂ O) ₆]	II	18,646	1,39
[Fe(pyS ₄)(NO) ⁺]	II	21,156	0,04
[Fe(pyS ₄)(NO)]	II	21,083	0,33
[Fe(pyS ₄)(CO)]	II	20,867	0,19

Tableau 5.6 : Densités électroniques calculées (LDA VWN & GGA PW91)

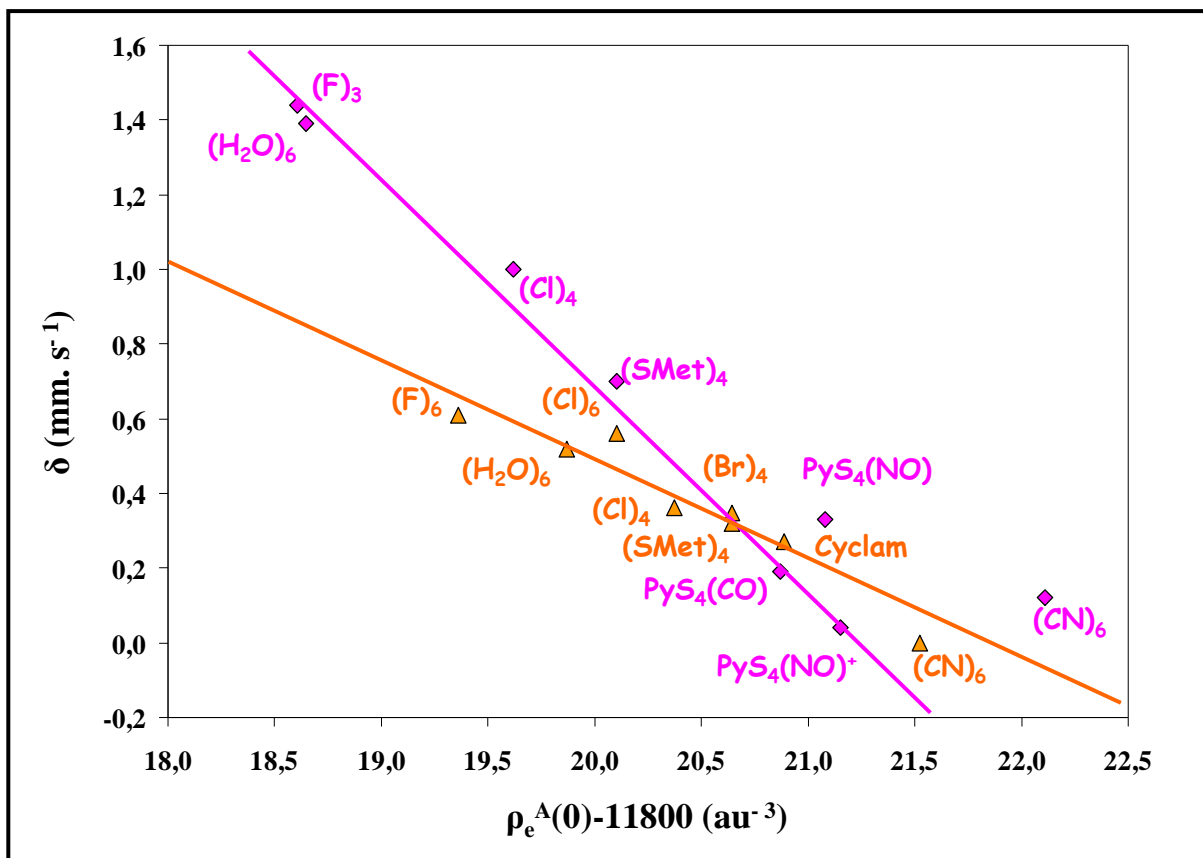


Figure 5.9 : Courbes de calibration $\delta = f(\rho_e^A(0))$ (LDA VWN & GGA PW91)

Pour le cas des deux fonctionnelles pures BP86 et PW91, il est intéressant de noter que les densités électronique calculées sont sensibles à l'état de spin de l'ion central : un ion de fer HS admet une densité électronique totale plus faible qu'un ion de fer dans l'état BS. Cette observation permet également de mettre en évidence la sensibilité du paramètre Mössbauer expérimental puisque les composés HS se situent dans la partie haute des valeurs de déplacements isomériques mesurés et inversement pour ce qui concerne les composés BS (indiqués en gras dans les tableaux de résultats).

Dans un dernier temps, nous avons testé la méthode DFT hybride et la fonctionnelle (B3LYP). L'ensemble des valeurs de densités calculées sont présentées dans le tableau 5.7. La figure 5.10 présente les courbes de calibration obtenues en fonction du degré d'oxydation (II ou III) des différents complexes étudiés. Comme précédemment, nous avons ensuite effectué les régressions linéaires $\delta = f(\rho_e^A(0))$ et nous avons obtenu les résultats suivants :

- **Corrélation globale**

$$\delta = -0,4356 \times (\rho_e^A(0) - 11800) + 7,6128 \quad \text{corr} = -0,958 \quad R^2 = 0,918 \quad (5.39)$$

- **Corrélation Famille (Fe^{3+})**

$$\delta = -0,3029 \times (\rho_e^A(0) - 11800) + 5,3851 \quad \text{corr} = -0,981 \quad R^2 = 0,962 \quad (5.40)$$

- **Corrélation Famille (Fe^{2+})**

$$\delta = -0,4507 \times (\rho_e^A(0) - 11800) + 7,8986 \quad \text{corr} = -0,955 \quad R^2 = 0,912 \quad (5.41)$$

La régression linéaire $\delta = f(\rho_e^A(0))$ effectuée sur l'ensemble des systèmes étudiés nous conduit à une conclusion différente de celle formulée lors des tests de fonctionnelles pures GGA (BP86 et PW91). Pour le cas des calculs utilisant la méthode DFT hybride, la mise en place d'une corrélation unique $\delta = f(\rho_e^A(0))$ semble de qualité équivalente à celles issues d'un traitement spécifique des différents composés de fer selon leurs états redox.

L'explication à ceci rejoint l'observation de L.Noodleman *et al.* [7] : lorsque l'on compare les équations résultants des calculs BP86/PW91 et celles issues des calculs B3LYP, on constate que l'inclusion d'échange HF explicite au sein de la fonctionnelle utilisée tend à la diminution des pentes respectives des courbes de calibration établies pour les familles de complexes $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Cela va ainsi nous mener à une corrélation unique $\delta = f(\rho_e^A(0))$ qui ne dépend pas explicitement de l'état redox du système étudié.

Complexe	Charge	Densité Electronique $[\rho_e^A(0) - 11800]$	Déplacement Isomérique δ (mm.s ⁻¹)
[Fe(Cl) ₄]	III	16,641	0,36
[Fe(Br) ₄]	III	16,527	0,35
[Fe(SMet) ₄]	III	16,972	0,32
[Fe(Cl) ₆]	III	15,839	0,56
[Fe(F) ₆]	III	15,823	0,61
[Fe(CN) ₆]	III	17,640	0
[Fe(H ₂ O) ₆]	III	16,030	0,52
[Fe(F) ₃]	II	14,938	1,44
[Fe(Cl) ₄]	II	15,002	1,00
[Fe(SMet) ₄]	II	15,950	0,70
[Fe(CN) ₆]	II	17,225	0,11
[Fe(H ₂ O) ₆]	II	14,211	1,39

Tableau 5.7 : Densités électroniques calculées (Hybride B3LYP)

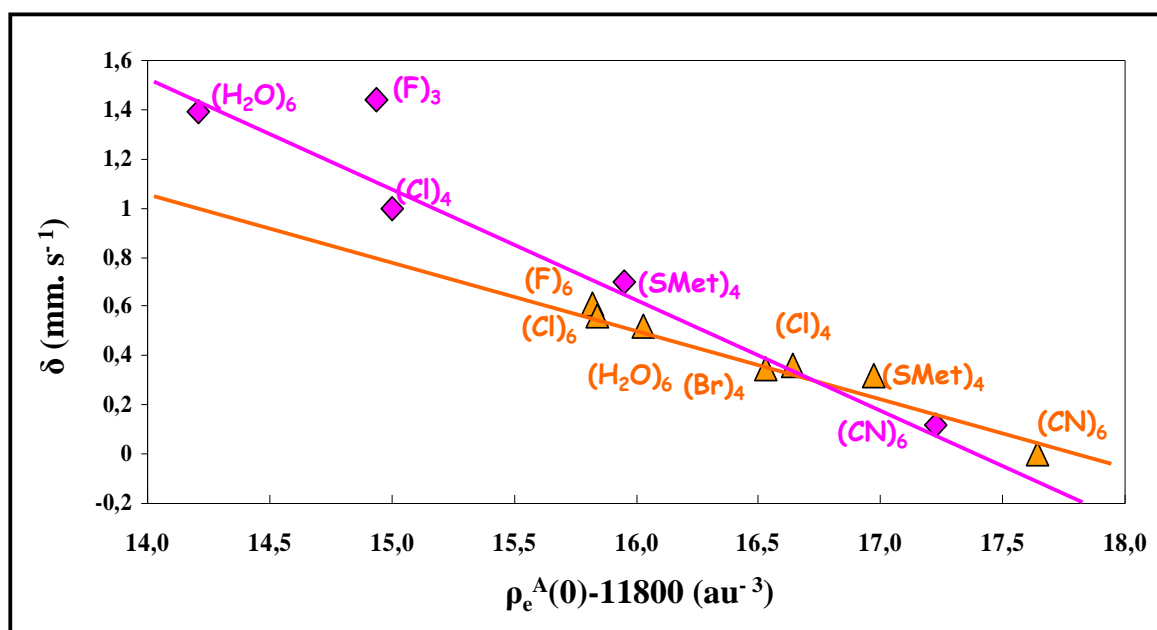


Figure 5.10 : Courbes de calibration $\delta = f(\rho_e^A(0))$ (Hybride B3LYP)

En conclusion à cette première étude, nous constatons qu'il est difficile d'établir une corrélation universelle entre les données calculées et les paramètres spectroscopiques expérimentaux. Plusieurs corrélations et courbes de calibration peuvent être mises en place en fonction des systèmes étudiés, de leurs propriétés et de la méthode de calcul utilisée. Nous reviendrons sur ces différents points lors de la section conclusions.

V.2.2.ii Modélisation de l'éclatement quadripolaire

Nous nous sommes également intéressée à la mise en place d'une corrélation calculs-expérience pour ce qui concerne l'éclatement quadripolaire. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode DFT pure et nous avons testé la fonctionnelle pure PW91. Nous avons étendu notre sélection de complexes monomériques de fer à des complexes dimériques de fer dont les paramètres Mössbauer ont pu être mesurés. Le tableau 5.8 associe l'ensemble des valeurs d'éclatements quadripolaires calculés à leurs correspondances expérimentales et la figure 5.11 présente la courbe de calibration résultante. Nous avons effectué la régression linéaire $\Delta E_Q^{exp} = f(\Delta E_Q^{calc})$ pour l'ensemble des données accumulées et le résultat est :

$$\Delta E_Q^{exp} = 0,900 \times \Delta E_Q^{calc} + 0,122 \quad corr = 0,921 \quad (5.42)$$

Les paramètres de régression linéaire (pente et ordonnée à l'origine) issus de nos calculs sont assez similaires à ceux obtenus par L.Noodleman *et al.* (équation 5.28) ce qui nous permet de conclure à une bonne corrélation calculs-expérience et valide la méthodologie utilisée pour la prédiction de l'éclatement quadripolaire expérimental.

Complexe	Charge	ΔE_Q^{calc} (mm.s ⁻¹)	ΔE_Q^{exp} (mm.s ⁻¹)
[Fe(Cl) ₄]	III	0,00	0,00
[Fe(SMét) ₄]	III	0,18	0,50
[Fe(F) ₆]	III	0,00	0,38
[Fe(cyclam)(NO)Cl]	III	0,88	1,26
[Fe ₂ S ₂ (SΦ) ₄]	(III)/(III)	0,42	0,32
[Fe ₂ S ₂ (S ₂ -o-yl) ₂]	(III)/(III)	0,32	0,36
[Fe(Cl) ₄]	II	3,39	3,27
[Fe(SMét) ₄]	II	2,54	3,25
[Fe(pyS ₄)(NO) ⁺]	II	2,61	1,63
[Fe(pyS ₄)(NO)]	II	0,94	0,40

Tableau 5.8 : Eclatements quadripolaires calculés (LDA VWN & GGA PW91)

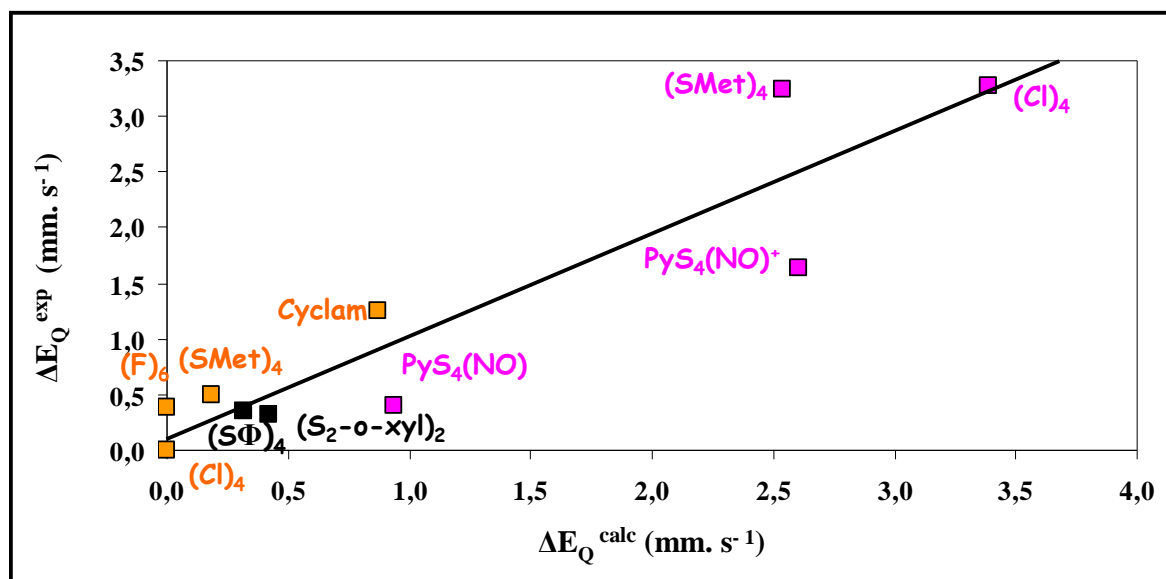


Figure 5.11 : Courbes de calibration $\Delta E_Q^{exp} = f(\Delta E_Q^{calc})$

V.2.2.iii Conclusions

Nous allons maintenant conclure cette section en récapitulant brièvement l'ensemble des constats que nous avons établis grâce aux études théoriques conjointes des paramètres Mössbauer issus de l'expérience. Avant toute autre chose, il s'avère nécessaire d'effectuer une sélection fine des données expérimentales en termes de référence métal et de température dans le but de pouvoir établir des comparaisons de niveau équivalent entre les différents résultats obtenus au cours de ce type d'investigations.

Pour ce qui concerne la première partie de cette étude et la modélisation du déplacement isomérique expérimental via le calcul de la densité électronique totale, les résultats que nous avons obtenus sont probants. Il est cependant important d'insister sur le fait que la mise en place d'une telle corrélation expérience-calculs est totalement dépendante du type de méthodologie employée. La prédiction de ce paramètre Mössbauer sera donc fonction de différents facteurs parmi lesquels nous pouvons citer :

- La nature du système étudié

Complexe inorganique versus Site actif de métalloprotéine

Les complexes inorganiques correspondent à petites molécules isolées et sont donc tout à fait appropriés pour la mise en place de corrélations calculs-expérience. En effet, la densité électronique sera plus localisée au niveau du noyau métallique de simples complexes tandis qu'elle tendra plutôt à la délocalisation pour ce qui concerne les composés modélisant les sites actifs de métalloprotéines et de métalloporphyrines. Par ailleurs, ces derniers systèmes possèdent des environnements de tailles importantes auxquels les ions Fe^{2+}/Fe^{4+} vont être sensibles du fait de leur électron/trou supplémentaire par rapport à l'ion ferrique (Fe^{3+}).

De manière générale, l'étude théorique des paramètres spectroscopiques des sites actifs est rendue délicate en raison de leur taille, ce qui va nécessiter des ressources informatiques et des temps de calculs assez conséquents (voir point n°3 ci-dessous). Pour pallier à cela, on fera appel aux corrélations mises en place avec les complexes inorganiques. De cette manière, les résultats obtenus permettront de valider ou non la démarche adoptée pour la modélisation de l'environnement de ce type de systèmes.

- Les propriétés intrinsèques du composé considéré

Degré d'oxydation; Etats de spin; Nature des ligands

Le déplacement isomérique expérimental est connu pour être sensible à ces différents paramètres et permet de rendre compte de la configuration électronique de l'ion de fer. Pour le cas des potentiels de type GGA (méthode DFT pure), nous avons été amenée à traiter séparément les ions de fer selon leur degré d'oxydation. Pour étudier les familles de complexes d'ions ferriques (Fe^{3+}) et d'ions ferreux (Fe^{2+}), nous avons mis en place deux courbes de calibration $\delta = f(\rho_e^A(o))$. On a également pu observer l'influence de l'état de spin des complexes étudiés : les composés bas spin se caractérisent par de faibles valeurs de déplacements isomériques et de grandes valeurs de densités électroniques. Sur les courbes $\delta = f(\rho_e^A(o))$, ces composés se répartissent dans une zone où la différence due au degré d'oxydation (+II/+III) est atténuée (partie droite des courbes de calibration 5.8 et 5.9). *A contrario*, les composés haut spin présentent de grandes valeurs de déplacements isomériques et de faibles valeurs de densités électroniques. Sur les courbes $\delta = f(\rho_e^A(o))$, ces composés définissent une zone où la différence de degré d'oxydation est exaltée (partie gauche des courbes de calibration 5.8 et 5.9). Enfin, pour un même type de ligand (H_2O ou Cl), nous avons pu constater que la différence due au degré d'oxydation des ions de fer ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) était conservée.

- La méthode de calcul utilisée

DFT ou HF; Type de fonctionnelle; Précision et taille de la base; Type de géométries

Nous avons pu apprécier la différence des résultats obtenus selon que l'on utilise la méthode DFT pure ou la méthode DFT hybride. En effet, l'introduction d'échange HF explicite au sein de la fonctionnelle de travail introduit un biais pour ce qui concerne les corrélations obtenues : en l'absence d'échange HF, nous pouvons définir deux courbes de calibration fonctions du degré d'oxydation de l'ion fer tandis qu'en présence d'échange HF, on obtient une seule et unique courbe de calibration pour l'ensemble des systèmes étudiés. La méthode DFT hybride conduit donc à une atténuation de la différence due au degré d'oxydation ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). Ce dernier résultat est en accord avec la théorie qui prédit l'existence d'une courbe de calibration universelle. Cependant, dans la pratique, les calculs effectués nécessitent une grande précision et la taille des systèmes étudiés peut drastiquement varier (du simple complexe au site actif de métalloprotéine). Pour ces raisons, une utilisation systématique du potentiel B3LYP sera difficile. Pour pallier à ce problème, on devra recourir aux corrélations mises en place avec les potentiels GGA (BP86 et PW91) ce qui présupposera la connaissance du degré d'oxydation des composés étudiés.

Pour ce qui concerne la seconde partie de cette étude et la modélisation de l'éclatement quadripolaire expérimental, la conclusion est bien plus simple à établir car ce paramètre est bien moins sensible à la méthode de calcul employée pour y accéder que ne l'est le déplacement isomérique. On est ainsi en mesure de corrélérer la quantité théorique que nous calculons à l'aide de la méthode DFT pure avec celle issue d'une expérience de spectroscopie Mössbauer. De manière générale, on vérifie que la méthodologie employée pour la prédiction des paramètres Mössbauer expérimentaux est suffisamment fiable et précise pour pouvoir l'appliquer dès maintenant à l'étude d'un système un peu plus complexe tel que la catalase, qui est une enzyme héminique.

Références bibliographiques

1. F. Neese, dans "Current Topic in Chemistry ". Springer Verlag, Berlin, (2006).
2. K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc* **65**, 209 (1952).
3. P. Bertrand et J.-P. Gayda, *Biochim. Biophys. Acta* **579**, 107 (1979).
4. J. C. Travis, dans "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy". Adam Hilger, London, (1971).
5. F. Neese, *Inorg. Chem. Acta* **337**, 181 (2002).
6. Y. Zhang, J. Mao, et E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7829 (2002).
7. T. Liu, T. Lovell, W. G. Han, et L. Noodleman, *Inorg. Chem.* **42**, 5244 (2003).
8. V. N. Nemykin et R. G. Hadt, *Inorg. Chem.* **45**, 8297 (2006).
9. W. G. Han, T. Liu, T. Lovell, et L. Noodleman, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15778 (2005).
10. R. Larson, L. Y. Johansson, et *Chem. Phys. Lett.* **24**, 508 (1974).
11. C. Schultz et P. G. Debruner, *Journal de Physique, Coll.C6* **37**, 153 (1976).
12. D. E. Earls, R. C. Axtmann, Y. Hazony, et I. Leftkowitz, *J. Phys. Chem. Solids* **29** 1859 (1968).
13. G. K. Wertheim, H. J. Guggenheim, et D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev.* **169**, 465 (1968).
14. O. Horner, J.-M. Mouesca, J.-L. Oddou, C. Jeandey, V. Nivière, T. A. Matioli, C. Mathé, M. Fontcave, P. Maldivi, P. Bonville, J. A. Halfen, et J.-M. Latour, *Biochem.* **43**, 8815 (2004).
15. A. J. Freeman, D. Ellis, G. K. Shenoy, et F. E. Wagner, dans "Mössbauer Isomer Shifts", p. 111. North Holland, Amsterdam, (1978).
16. C. Hauser, T. Glaser, E. Bill, T. Weyhermüller, et K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4352 (2000).
17. W. C. Nieuwpoort, D. Post, et P. T. van Duijnen, *Phys. Rev. B* **17**, 91 (1978).
18. D. Coucouvanis, K. Greiwe, A. Salifoglou, P. Challen, A. Simopoulos, et A. Kostikas, *Inorg. Chem.* **27**, 594 (1988).
19. D. M. Grant, C. L. Mayne, et J. M. Courtieu, *J. Chem. Phys.* **66** 2669 (1966).
20. R. G. Serres, C. A. Grapperhaus, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, F. Neese, et K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5138 (2004).
21. M. Li, D. Bonnet, E. Bill, F. Neese, T. Weyhermüller, N. Blum, D. Sellmann, et K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **41**, 3144 (2002).

V. 3. Le système biologique : la catalase

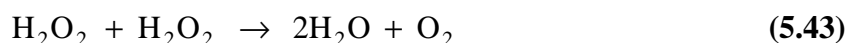
Dans de cette section, nous allons nous intéresser à une problématique relevant du domaine de la chimie bioinorganique ayant donné lieu à une collaboration directe entre les expérimentateurs et les chimistes théoriciens. L'objet de cette étude consiste en la caractérisation spectroscopique des différentes formes d'un système biologique complexe et implique la mise en place de corrélations entre les paramètres Mössbauer expérimentaux et les calculs théoriques faisant appel aux courbes de calibration que nous avons précédemment établies. Les principaux résultats que nous avons obtenus ont fait l'objet d'une publication (ci-joint en **Annexe 1**) Dans le *Journal of Biological Inorganic Chemistry*.

V.3.1. Etat de l'art

V.3.1.i Présentation du composé

Les catalases sont des enzymes dont la fonction principale, mise en évidence depuis le début du vingtième siècle [1-3], est la décomposition de l'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène) en oxygène moléculaire et en eau. Ces enzymes, présentes dans pratiquement tous les organismes aérobies, auraient ainsi pour mission de préserver l'organisme d'une accumulation de peroxyde d'hydrogène [4] qui peut causer de graves dommages cellulaires (vieillessement, mutagenèse, formation de tumeurs, etc.).

Les catalases diffèrent de la plupart des autres enzymes qui décomposent l'eau oxygénée par leur habileté à utiliser l'eau oxygénée aussi bien comme accepteur que comme donneur d'électrons générant de l'oxygène moléculaire et de l'eau au cours d'une réaction de dismutation :



Cette réaction correspond à l'activité "catalasique" propres aux entités catalases.

Parallèlement, les catalases peuvent utiliser l'eau oxygénée pour oxyder un petit nombre de donneurs d'hydrogène (AH) de faible poids moléculaire au cours d'une activité "peroxydasique" :



Le type d'activité prédominante dépend de la concentration en eau oxygénée [5] : à basse concentration ($\leq 10^{-6} \text{ M}$), la catalase agit de manière peroxydasique tandis qu'à haute concentration, l'activité catalasique est prépondérante.

Il existe différents types de catalases en fonction de leur structure, de leur séquence primaire, de la nature de leur groupement prosthétique présent au site actif ou de leur activité enzymatique. Pour notre part, nous allons exclusivement nous intéresser aux catalases héminiques monofonctionnelles qui sont les plus répandues [6] et dont huit structures tridimensionnelles sont connues. Ces systèmes sont des homotétramères contenant un hème (schématisé en figure 5.12) et un ion de fer à l'état ferrique Fe^{3+} par sous sous-unité.

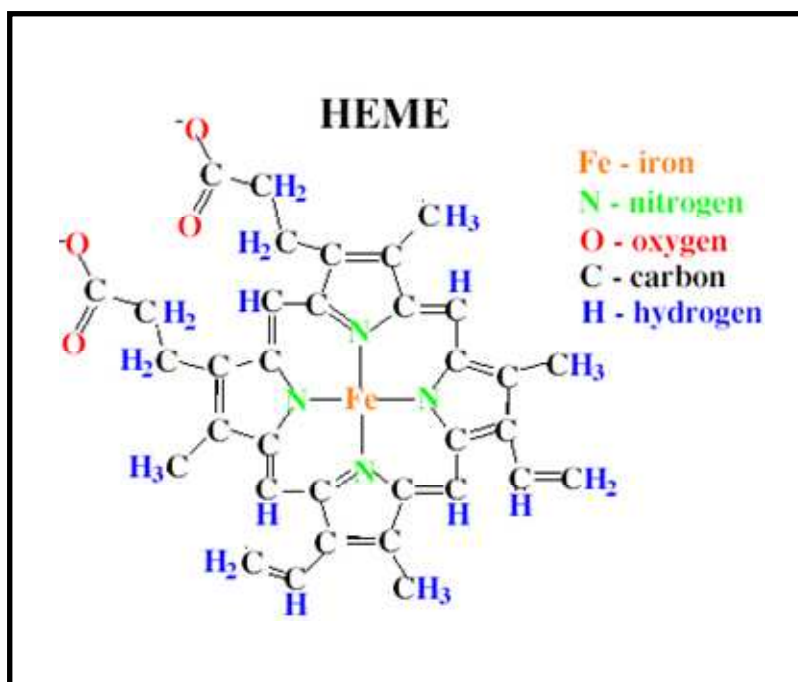


Figure 5.12 : Représentation schématique de la catalase monofonctionnelle

La réaction catalasique que nous avons définie dans l'équation 5.43 s'effectue en deux étapes distinctes comme le montre la figure 5.13. Les disques de couleurs représentent ici le cycle porphyrinique et (X) est un ligand variable correspondant à une tyrosine (ligand oxygéné) dans le cas de la catalase.

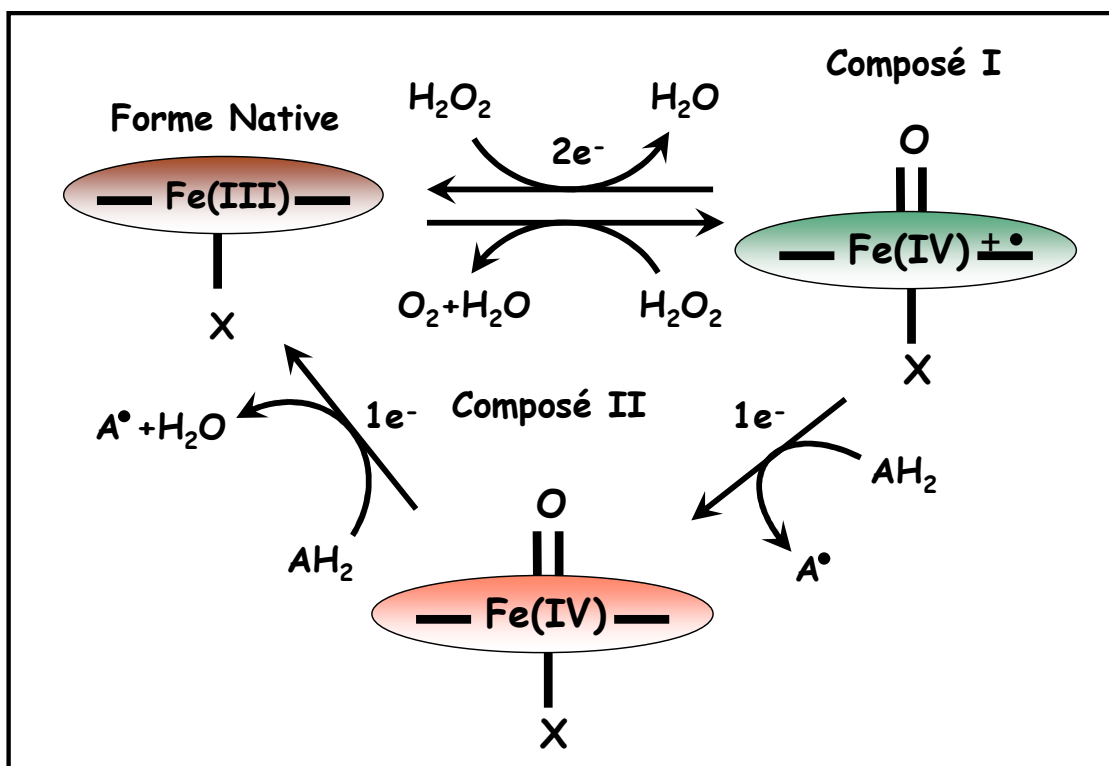


Figure 5.13 : Cycle réactionnel des catalases héminiques

La première étape de la réaction catalasique correspond à l'oxydation à deux électrons de l'ion ferrique Fe(III) de l'hème par une molécule d'eau oxygénée pour donner une molécule d'eau et le composé I au sein duquel le degré d'oxydation théorique du fer est (V). En réalité, le cycle porphyrinique cède un électron au fer et il en résulte un Fe(IV) accompagné d'un radical cation porphyrinique $[\text{Fe(IV)=O } \pi^+]$. Le composé I est une espèce oxo-ferryl contenant un atome d'oxygène provenant de l'eau oxygénée liée au fer. Dans la seconde étape de ce cycle réactionnel, une deuxième molécule d'eau oxygénée réduit le composé I à deux électrons pour régénérer la catalase sous sa forme native Fe(III) et libère une molécule d'eau et une molécule d'oxygène. Le composé I peut aussi subir une réduction à un électron pour former le composé II dans lequel le radical cation porphyrinique a été réduit. Le composé II correspond à une forme catalasiquement inactive de l'enzyme puisqu'il ne peut pas réagir avec une deuxième molécule d'eau oxygénée pour régénérer l'enzyme native. Par contre, le composé II est impliqué dans l'activité peroxydasique des catalases au sein de laquelle les donneurs d'électrons (AH) sont oxydés électron par électron et l'enzyme est alors régénérée sous sa forme native. Actuellement, l'orientation préférentielle des catalases vers une activité catalasique ou peroxydasique n'est pas bien comprise [7].

V.3.1.ii Problématique du sujet

Les résultats issus de récentes études théoriques ont suggéré que, dans des conditions expérimentales de faibles pH, le composé II de la catalase pouvait être un complexe ferryl $[\text{Fe(IV)=O}]$ protoné au niveau de sa double liaison [8-11]. Ceci est en lien direct avec une étude étendue de la structure fine de la chloroperoxydase (CPO), au sein de laquelle X est un ligand soufré correspondant à une cystéine. Ces investigations, réalisées à l'aide de la spectroscopie d'absorption aux rayons X (EXAFS) et de la technique Mössbauer, ont mis en évidence qu'à pH acide, le composé II issu du système CPO était vraisemblablement un complexe ferryl protoné [12].

Des études complémentaires ont été menées par H. P. Hersleth *et al.* [13] sur les structures cristallines et les calculs de mécanique quantique correspondants aux composés II de la catalase et de la peroxydase, au sein de laquelle X est un ligand azoté correspondant à une histidine. Ces investigations leur ont permis de caractériser le composé II par une longueur de liaison fer-oxygène, comprise entre 1.82 et 1.92 angströms ce qui est compatible avec un caractère de simple liaison dans le cas où l'atome d'oxygène est protoné.

De plus, lors d'une récente étude portant sur le rôle du ligand axial X au sein des protéines héminiques [14], P. Rydberg *et al.* ont considéré le complexe ferryl totalement protoné comme un intermédiaire possible dans les cycles réactionnels de la catalase, de la peroxydase et de la chloroperoxydase.

Sur la base de calculs théoriques réalisés à l'aide de la méthode DFT, R. Silaghi-Dumitrescu a envisagé la possibilité d'un groupement hydroxo (OH) plutôt qu'un groupement oxo (=O) pour les composés I et II des hémoprotéines possédant des ligands proximaux X du type phénolate (ligand oxygéné) et imidazole (ligand azoté) [15].

Cependant, ces différents points restent encore controversés, en particulier dans le cas des catalases et des peroxydases au vu des données issues des spectroscopies Raman et EXAFS [16-18].

Dans le but de mettre en évidence la protonation du groupement ferryl au sein des composés intermédiaires de la catalase, nous avons mené une étude visant à caractériser le composé II issu de la catalase *Proteus mirabilis* (PMC). Cette enzyme est parmi les plus efficaces des catalases contenant des hèmes [19] et appartient à la famille des fixateurs de NADPH [20]. La catalase PMC donne lieu à la formation de composés I et II suffisamment stables pour être caractérisés par cristallographie aux rayons X [21-23].

Dans un premier temps, la caractérisation du composé II issu de PMC a été réalisée à l'aide de la spectroscopie Mössbauer à bas champ [24] ce qui a permis de mettre en évidence la coexistence de deux formes stables dépendantes du pH : une première à bas pH (LpH II) et une seconde à haut pH (HpH II). La forme prédominante à bas pH a ainsi été postulée comme étant le complexe ferryl protoné [Fe(IV)-OH] tandis que la forme présente à haut pH est supposée être le complexe ferryl initial [Fe(IV)=O].

Pour confirmer cette hypothèse, un certain nombre de mesures spectroscopiques ont été réalisées (EXAFS, UV-Visible, Mössbauer à haut champ) et des calculs théoriques ont également été entrepris dans le but de corréler les résultats Mössbauer expérimentaux obtenus avec les paramètres calculés.

V.3.2. Corrélations expérience/calculs théoriques

Les résultats que nous allons présenter maintenant sont relatifs au calcul de la densité électronique totale $\rho_e^A(0)$ et de l'éclatement quadripolaire ΔE_Q^{calc} . Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel de chimie quantique ADF 2006 en précision six et avec une base Triple Zeta plus deux fonctions de polarisation (TZ2P). Nous avons fait appel à la méthode DFT pure et nous avons exclusivement travaillé avec la fonctionnelle pure GGA BP86.

V.3.2.i Etude de l'enzyme native

La première corrélation expérience-calculs que nous avons établie concerne la forme native de la catalase PMC. Cette forme native est constituée d'un hème, d'un ion ferrique et d'un ligand proximal X de type oxygéné (tyrosyl). A partir de la structure modèle établie par Rovira et Fita [10], nous avons construit notre propre modèle (figure 5.14) en considérant le cycle hémique dans son intégralité et en remplaçant le ligand tyrosine par un groupement phenolate. Nous avons ensuite optimisé en géométrie le système résultant.

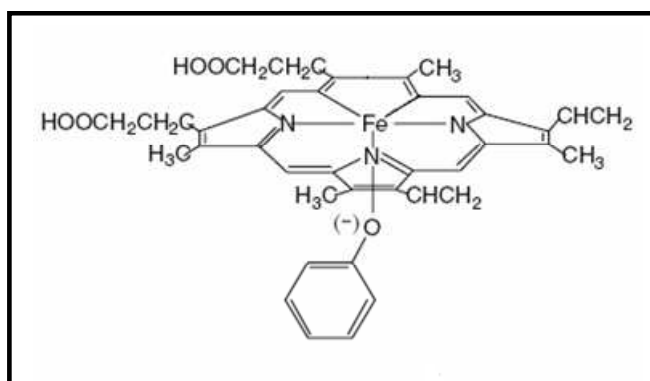


Figure 5.14 : Système modèle de la catalase PMC forme native

Dans la section précédente, nous avons mis en évidence la corrélation liant le déplacement isomérique expérimental et la densité électronique totale $\rho_e^A(0)$ issue du calcul $\delta = f(\rho_e^A(0))$. Pour un ensemble caractéristique de complexes d'ions ferriques, l'utilisation de la méthode DFT pure associée à la fonctionnelle BP86 nous avait conduit à établir l'équation de régression linéaire suivante :

$$\delta = -0,2456 \times (\rho_e^A(0) - 11800) + 6,6825 \quad \text{corr} = -0,960 \quad R^2 = 0,922 \quad (5.34)$$

Cette relation nous permet de prédire le déplacement isomérique théorique d'un système à base d'ion Fe^{3+} . Nous avons appliqué cette corrélation au cas de la forme native de PMC et nous avons également calculé l'éclatement quadripolaire de ce système afin de pouvoir le comparer avec celui issu des mesures de spectroscopie Mössbauer. Le tableau suivant résume l'ensemble des résultats que nous avons obtenus :

Densité Electronique $[\rho_e^A(0) - 11800]^{calc}$	Déplacement Isomérique δ^{calc} (mm.s ⁻¹)	Déplacement Isomérique δ^{exp} (mm.s ⁻¹)	Eclatement Quadripolaire ΔE_Q^{calc} (mm.s ⁻¹)	Eclatement Quadripolaire ΔE_Q^{exp} (mm.s ⁻¹)
25,520	0,415	0,450	0,76	0,98

Tableau 5.9 : Prédiction des paramètres Mössbauer de PMC forme native (GGA BP86)

Compte tenu du bon accord que nous obtenons entre les valeurs issues de nos calculs et celles issues des mesures spectroscopiques, nous sommes en mesure de valider la démarche adoptée pour la prédiction des paramètres Mössbauer de la catalase PMC sous sa forme native. Ces résultats nous permettent de justifier le choix que nous avons fait lors de l'utilisation de la méthode DFT pure pour la mise en place des corrélations $\delta = f(\rho_e^A(0))$ et qui consistait à traiter séparément les complexes de fer selon leur état d'oxydation. En effet, on constate que si l'on tente de prédire le déplacement isomérique de PMC sous sa forme native en utilisant la corrélation globale établie pour l'ensemble des complexes de fer (équation 5.33), nous obtenons une valeur de 0,625 qui s'écarte considérablement de la valeur expérimentale de ce paramètre, mesurée à 0,450. Enfin, il s'avère important de préciser que, compte tenu de la taille du système étudié (près d'une centaine d'atomes), il est inenvisageable d'utiliser la méthode DFT hybride associée à la fonctionnelle B3LYP car cela nécessiterait des ressources informatiques et des temps de calcul plus que conséquents ce qui justifie dès lors l'utilisation de la méthode DFT pure pour ce type de corrélation.

V.3.2.ii Etude du composé II

▪ Les systèmes modèles

Avant de traiter la problématique générale de cette section relative aux différentes formes de la catalase PMC, nous allons tout d'abord nous intéresser à la prédiction des paramètres Mössbauer de différents modèles de composés II issus de protéines héminiques. Ces différents systèmes se distinguent les uns des autres de part la nature chimique de leur ligand proximal X : oxygéné, soufré ou azoté comme le montre la figure 5.15. Pour nos calculs, nous avons considéré le cycle héminique dans son intégralité et nous avons réduit le ligand X à sa forme la plus simple.

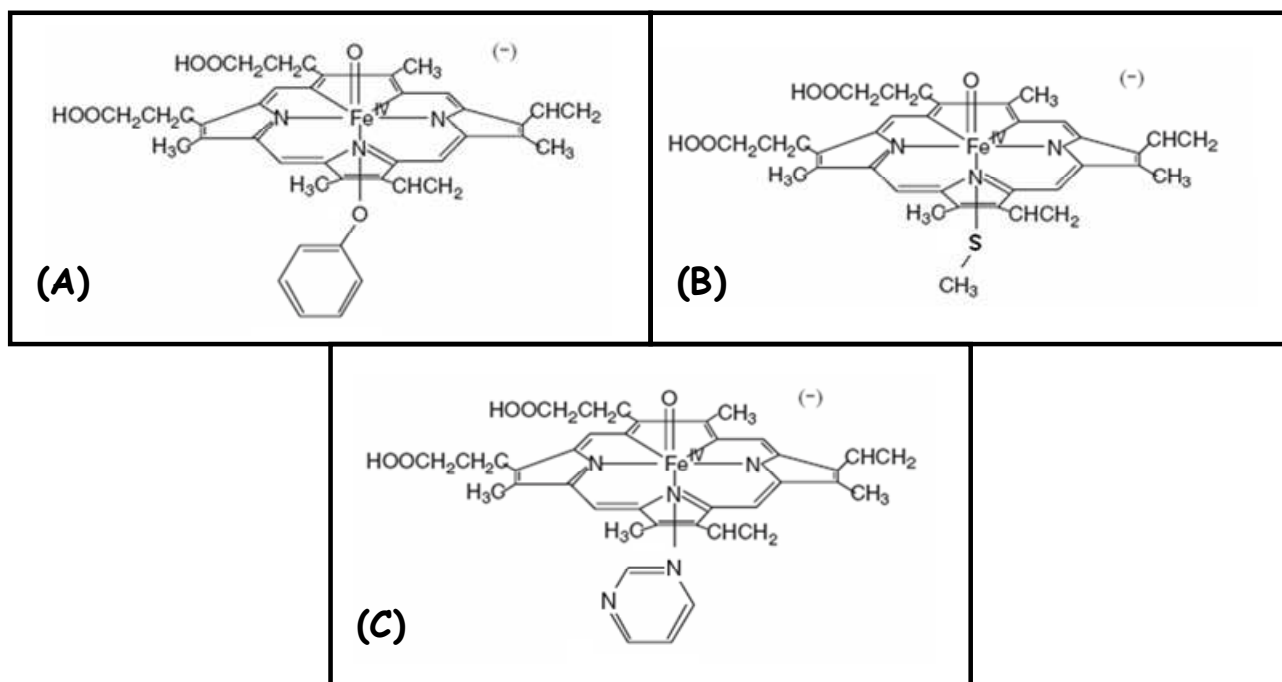


Figure 5.15 : Systèmes modèles de composés II de protéines hémiques

Les systèmes (A,B,C) sont des modèles simplifiés des composés II issus de la catalase (PMC), de la chloroperoxydase (CPO) et de la peroxydase (HRP). A l'origine, le ligand proximal X de chacun de ces composés est une tyrosine (ligand oxygéné) pour (A), une cystéine (ligand soufré) pour (B) et une histidine (ligand azoté) pour (C). Dans le cadre de nos calculs, nous les avons respectivement remplacés par des groupements phénolate, thiolate et imidazole. Dans chacun de ces systèmes, l'ion de fer est présent sous sa forme ferryl [Fe^{IV}] et admet un état de spin intermédiaire $S(Fe^{IV}) = 1$.

Le tableau suivant résume les caractéristiques géométriques et électroniques des différents systèmes étudiés à l'issue de leurs optimisations en géométrie respectives sachant que A_X représente l'atome central (Oxygène, Soufre ou Azote) du ligand X, E_{tot} l'énergie totale de la structure modèle en électron-volts (eV), d les distances de liaisons en angströms (Å) et P.Sp. la population de spin par atome. Par ailleurs, on précise que l'indice (réf) de ce tableau renvoie aux références bibliographiques de la première colonne.

Système Modèle	E_{tot}	$d(Fe=O)^{calc.}$ $d(Fe-A_X)^{calc.}$ $d(Fe-N_{hème})^{calc.}$	P.Sp.(Fe) ^{calc.} P.Sp(O) ^{calc.} P.Sp(A_X) ^{calc.}	$d(Fe=O)^{réf.}$ $d(Fe-A_X)^{réf.}$ $d(Fe-N_{hème})^{réf.}$	P.Sp.(Fe) ^{réf.} P.Sp(O) ^{réf.} P.Sp(A_X) ^{réf.}
(A) [10,11]	-573,284	1,67 2,01 2,01-2,04	1,17 0,85 0,05	1,68 2,12 2,01-2,03	1,21 0,84 0,00
(B)[15,26]	-518,733	1,69 2,43 2,02-2,04	1,14 0,88 0,04	1,71 2,54 2,02-2,03	1,10 0,91 0,04
(C) [10,15]	-550,200	1,67 2,12 2,02-2,04	1,14 0,91 0,02	1,67 2,15 2,02-2,03	1,10 0,92 -0,02

Tableau 5.10 : Caractéristiques structurales des modèles de composés II

Les données issues du tableau 5.10 montrent un bon accord entre les paramètres structuraux issus de nos systèmes modèles optimisés en géométrie et ceux issus de la littérature qui correspondent à des calculs utilisant la méthode DFT. Nous obtenons néanmoins quelques écarts avec les valeurs de référence [10,11,15,26] pour ce qui concerne le paramètre $d(\text{Fe}-\text{A}_\text{X})$: ceci est principalement imputable aux différences de méthodologie de calcul employée par les auteurs (DFT pure ou hybride, taille de la base, précision, etc.). Il est intéressant de noter qu'il existe des similitudes entre ces différents modèles, notamment pour ce qui concerne la longueur de liaison $[\text{Fe}(\text{IV})=\text{O}]$.

On peut également observer une tendance commune pour la répartition de la population électronique au sein de ces systèmes. On constate que la majeure partie de la population de spin est concentrée au niveau du groupement oxo-ferryl $[\text{Fe}(\text{IV})=\text{O}]$: l'essentiel de la population de spin relative à l'ion de fer est concentrée au niveau de la double liaison de celui-ci avec l'atome d'oxygène distal. Par conséquent, on comprend la faible proportion de population électronique portée par l'atome A_X du ligand proximal.

Nous nous sommes ensuite intéressée au calcul des paramètres Mössbauer de ces différents systèmes anioniques et nous avons comparé les résultats obtenus avec leurs correspondances expérimentales issues de la littérature comme le montrent les tableaux 5.11 et 5.12.

Système Modèle	Densité Electronique $[\rho_e^A(o) - 11800]^{calc}$	Déplacement Isomérique δ^{calc} (mm.s ⁻¹)	Déplacement Isomérique δ^{exp} (mm.s ⁻¹)
(A) [24]	26,432	0,18(a)/0,19(b)/0,15(c)	0,07
(B) [25]	26,354	0,22(a)/0,21(b)/0,18(c)	0,11
(C) [26]	26,498	0,16(a)/0,17(b)/0,12(c)	0,03

Tableau 5.11 : Prédiction du déplacement isomérique δ des modèles de composés II

Pour la modélisation du paramètre δ de ces composés, il aurait été souhaitable de pouvoir utiliser la courbe de calibration $\delta = f(\rho_e^A(o))$ relative à la famille de complexes d'ions ferryls (Fe^{4+}). En l'absence d'une telle corrélation, nous avons donc fait appel aux courbes de calibration précédemment mises en place pour le cas des complexes inorganiques de fer. Nous avons effectué le calcul théorique du déplacement isomérique des trois modèles de composés II sachant que l'indice (a) de ce tableau renvoie à la corrélation 5.35 établie pour la famille (Fe^{2+}), l'indice (b) fait référence à la corrélation 5.34 établie pour la famille (Fe^{3+}) et l'indice (c) renvoie à la corrélation 5.33 établie pour l'ensemble des complexes étudiés. On constate que les valeurs obtenues sont trop grandes en comparaison de celles qui sont attendues par l'expérience [24-26]. Ceci est l'illustration même des effets d'environnement évoqués lors de la section précédente pour le cas des sites actifs de métalloprotéines. L'ion ferryl possède un trou d'électron qui le rend sensible aux effets d'environnement ce qui explique l'erreur commise lors de la prédiction du paramètre δ associés à chacun des système A,B et C. Les corrélations $\delta = f(\rho_e^A(o))$ mises en place pour les complexes inorganiques de fer ne sont donc pas transposables à l'étude des systèmes modèles du composé II de la catalase.

Système Modèle	Densité Electronique $[\rho_e^A(0) - 11800]^{calc}$	Eclatement Quadrupolaire ΔE_Q^{calc} (mm.s ⁻¹)	Eclatement Quadrupolaire ΔE_Q^{exp} (mm.s ⁻¹)
(A) [24]	26,432	1,42	1,47
(B) [25]	26,354	1,06	1,58
(C) [26]	26,498	1,50	1,61

Tableau 5.12 : Prédiction de l'éclatement quadrupolaire ΔE_Q des modèles de composés II

Pour les résultats concernant la modélisation du paramètre ΔE_Q , on constate que l'on a un bon accord pour les modèles (A) et (C). En ce qui concerne le système (B), la valeur calculée est environ 30% inférieure à la valeur mesurée expérimentalement sachant que ce décalage a été également observé dans la littérature [26]. Compte tenu des résultats que nous avons obtenus jusqu'à présent pour ce qui concerne la corrélation $\Delta E_Q^{exp} = f(\Delta E_Q^{calc})$, on ne considèrera pas comme problématique l'écart obtenu dans le cas du modèle (B). Nous pouvons donc confirmer que l'on est en mesure de corréler les paramètres Mössbauer expérimentaux de protéines héminiques avec ceux issus de nos calculs. Nous allons dès à présent nous employer à appliquer cette même démarche pour répondre à la problématique initiale de cette section qui concerne le composé II de la catalase PMC.

▪ Les différentes formes de PMC

Nous avons précédemment vu que, selon les conditions expérimentales de pH, le composé II issu de la catalase PMC admettait deux formes distinctes : une forme présente à bas pH (LpH II) et une autre présente à haut pH (HpH II). La forme prédominante à bas pH est supposée être le complexe ferryl protoné [Fe(IV)-OH] tandis que la forme présente à haut pH est postulé comme étant le complexe ferryl initial [Fe(IV)=O]. La mise en évidence d'une possible protonation du groupement ferryl de ce composé II a pu être effectuée notamment grâce à des mesures de spectroscopie Mössbauer et nous allons tenter de confirmer cette hypothèse à l'aide de calculs théoriques.

Pour modéliser les différentes formes associées au composé II de PMC, nous avons construit les structures (1), (2), (3) et (4) présentées en figure 5.16. Les systèmes (1-3) correspondent à une extrapolation du composé modèle proposé par Rovira et Fita. Pour nos calculs, nous avons donc considéré le cycle héminique dans son intégralité, nous avons réduit le ligand proximal tyrosine à sa forme la plus simple correspondant à un groupement phénolate et pour assurer la neutralité de l'ensemble, nous avons inclus un cation méthylguanidinium $[\text{NH}-\text{CH}_3-\text{NH}_2-\text{NH}_3]^+$ modélisant le résidu arginine liant la tyrosine dans la protéine. Les modèles (1) et (2) schématisent les formes respectivement basique HpH et acide LpH de PMC. Les modèles (3) et (4) représentent des formes alternatives de composés II : (3) schématise la formation d'une liaison hydrogène faible au niveau du groupement oxo-ferryl [Fe(IV)=O] et (4) est un ion ferryl porphyrinique environné de deux groupements méthoxy qui par la présence des liaisons (Fe-OCH₃), est sensé modéliser la protonation du ligand proximal et du ligand distal. Au sein de chacun de ces systèmes, l'ion de fer est présent sous sa forme ferryl [Fe(IV)] et admet un état de spin intermédiaire $S(\text{Fe}^{IV}) = 1$. Nous avons réalisé l'étude théorique des modèles (1-4) et nous avons reporté les résultats obtenus dans le tableau 5.13 dont on rappelle que l'indice (réf) renvoie aux références bibliographiques de la première colonne.

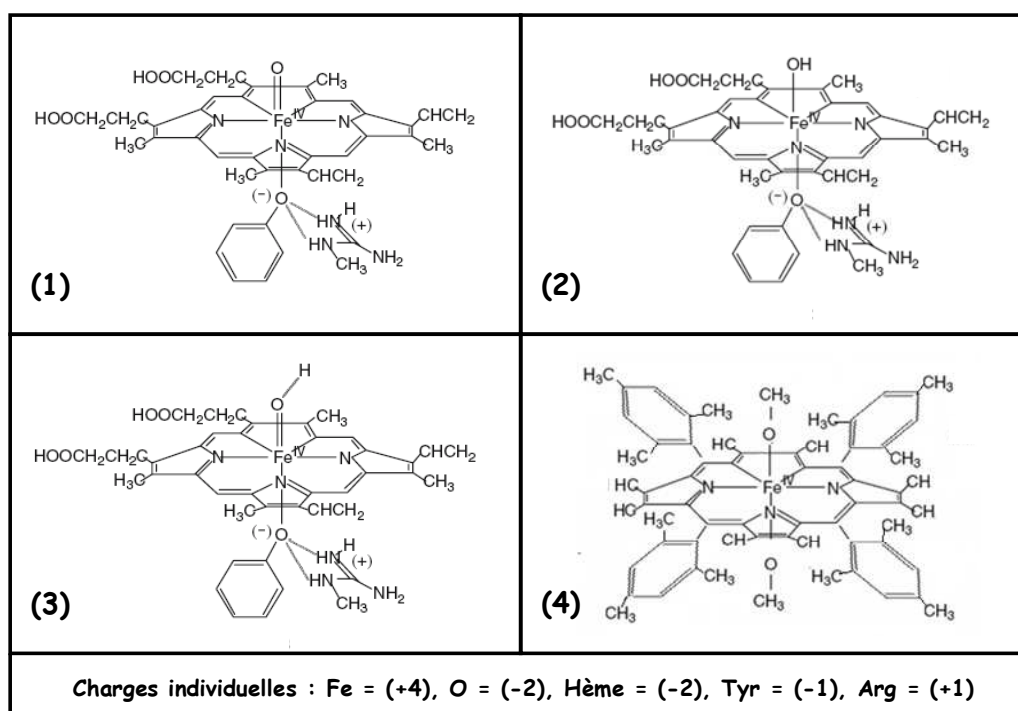


Figure 5.16 : Systèmes modèles de composés II de la catalase PM

Système Modèle	Charge totale	E _{tot} (eV)	d (Fe-O) ^{calc.} (Å) d (Fe-O _{Tyr}) ^{calc.} (Å)	d (Fe-O) ^{réf.} (Å) d (Fe-O _{Tyr}) ^{réf.} (Å)
(1) [10,11]	0	-643,195	1,65 2,20	1,68 2,12
(2) [10,11]	+1	-642,254	1,79 1,99	1,77 2,01
(3) [10,11]	0	-657,616	1,66 2,18	1,70 2,07
(4) [8]	0	-780,849	1,83 1,84	1,82 1,82

Tableau 5.13 : Caractéristiques structurales des modèles de composés II de PMC

Ce tableau résume les caractéristiques géométriques des différents systèmes étudiés à l'issue de leurs optimisations en géométries respectives. Pour caractériser les différentes formes de PMC, nous allons tout d'abord nous intéresser aux paramètres structuraux des modèles (1-4). Pour le système (1), nous obtenons une longueur de liaison (Fe-O_{Tyr}) légèrement plus longue que celle issue de la littérature [10,11] ce qui est probablement dû à la variation de méthodologie employée pour les calculs. Il est également possible de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour le système modèle (A) correspondant au composé (1) en l'absence de contre-ion : (1) admet un gain énergétique de plusieurs dizaines de kcal.mol⁻¹ ce qui confirme l'importance du cation méthylguanidinium pour assurer la neutralité et la stabilisation du système total. A contrario, pour le modèle (2), nous avons un bon accord entre nos valeurs et celles obtenus par les mêmes auteurs [10,11]. Concernant le modèle (3), celui-ci correspond simplement au cas du modèle (1) auquel on a rajouté une molécule d'eau dans la direction de sa liaison (Fe-O).

Si l'on compare maintenant l'énergie de la structure (1) d'une part et celle d'une simple molécule d'eau optimisée en géométrie ($E_{H_2O} = 14,084$ eV), l'énergie résultante est $E_{tot} = -657,279$ eV ce qui nous permet de mettre en évidence une stabilisation énergétique de 8 kcal.mol⁻¹ du système modèle (3). Il est à noter que cette valeur est compatible avec l'énergie standart de liaison hydrogène, généralement comprise entre 2 et 10 kcal/mol. Pour le cas du modèle (4), les paramètres structuraux issus de nos calculs sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [8]. De plus, on observe que les longueurs de liaisons (Fe-OCH₃) calculées se situent dans une gamme de valeurs intermédiaires à celles obtenus pour le cas des liaisons (Fe-O) et (Fe-O_{tyr}) du composé modèle (2).

Intéressons maintenant au calcul des paramètres Mössbauer de ces différents systèmes et comparons les résultats obtenus avec les valeurs expérimentales mesurées [27] :

Système Modèle	Charge totale	Densité Electronique $[\rho_e^A(0) - 11800]^{calc}$	Eclatement Quadripolaire ΔE_Q^{calc} (mm.s ⁻¹)	Eclatement Quadripolaire ΔE_Q^{exp} (mm.s ⁻¹)
(1) [27]	0	26,513	1,47	1,47
(3)	0	26,563	1,62	N,C
(2) [27]	+1	26,531	2,21	2,29
(4) [27]	0	26,589	2,20	2,19

Tableau 5.14 : Calculs des paramètres Mössbauer des modèles de composés II de PMC

Les valeurs d'éclatement quadripolaire que nous calculons sont en bon accord avec les données issues des spectres Mössbauer : les modèles théoriques (1) et (2) permettent de reproduire la différence d'éclatement quadripolaire observée expérimentalement entre les formes HpH II ($\Delta E_Q^{exp} = 1,47$ mm.s⁻¹) et LpH II ($\Delta E_Q^{exp} = 2,29$ mm.s⁻¹). Nos résultats permettent donc de confirmer sans ambiguïté que la forme présente à haut pH est bien celle résultant de la protonation du groupement oxo-ferryl [Fe(IV)-OH] et non de la formation d'une simple liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène du ligand distal [Fe(IV)-O⁻H-O-H]. Il est également intéressant de discuter les résultats obtenus pour le composé (4) : ce système semble être un bon modèle chimique du complexe protoné [Fe(IV)-OH]. En effet, la valeur d'éclatement quadripolaire que nous calculons est en bon accord avec celle qui est mesurée expérimentalement et se trouve être également proche de celle initialement obtenue par spectroscopie Mössbauer dans le cas du composé (2). Au vu de l'ensemble de ces observations, nous pouvons dès lors établir qu'une valeur élevée d'éclatement quadripolaire est en lien direct avec la présence d'une simple liaison (Fe-OH) pour ce qui concerne les systèmes modèles de composés II de la catalase PMC.

La répartition de la population de spin électronique selon une analyse de type Mulliken permet d'expliquer la différence de valeurs d'éclatement quadripolaire qui sont obtenues pour les composés (1) et (2). Au sein de ces systèmes, nous sommes en présence d'un ion ferryl dans un état de spin électronique intermédiaire $S(Fe^{IV}) = 1$, ce qui indique donc la présence de deux électrons non-appariés qui sont accueillis par les orbitales métalliques d_{xz} et d_{yz} , elles-mêmes combinées aux orbitales atomiques de l'atome d'oxygène distal [10].

Système Modèle	P.Sp.(Fe) ^{calc.} P.Sp (O) ^{calc.}	Spin	d_{z^2} (%)	$d_{x^2-y^2}$ (%)	d_{xy} (%)	d_{xz} (%)	d_{yz} (%)
(1) (Fe=O)	1,18 0,87	α β	45 42	39 32	98 97	97 43	97 44
(3) (Fe=O)	1,24 0,82	α β	45 41	40 33	98 97	97 41	98 42
(2) (Fe-OH)	1,57 0,23	α β	49 41	46 36	98 97	98 30	98 31
(4) (Fe-OCH ₃)	1,58 0,23	α β	49 42	46 35	98 97	98 30	98 28

Tableau 5.15 : Structures électroniques des modèles de composés II de PMC

A l'aide du tableau 5.15 et sachant que la population totale de spin est de 2, on constate que celle-ci est principalement localisée au niveau de la double liaison (Fe=O) pour ce qui concerne le système modèle (1). A l'issue de la protonation du groupement oxo-ferryl correspondant au système modèle (2), on observe la relocalisation de la population de spin sur les orbitales d de l'ion de fer. Ceci est directement lié à la faible capacité des ligands univalents à délocaliser la population de spin au-delà du métal [8, 15] et permet de justifier la variation de population de spin au niveau de l'atome d'oxygène distal pour le cas des composé (1) et (2).

Concrètement, l'écart de valeurs de ΔE_Q observé pour ces deux systèmes modèles provient de la seule variation de poids des deux orbitales métalliques d_{xz} et d_{yz} en spin β (noté en gras). En se basant sur les tableaux 5.1 et 5.14, une estimation assez précise permet de déterminer que le tiers de l'éclatement quadripolaire provient du jeu d'orbitales $[d_{z^2}, d_{x^2-y^2}]$ et que les deux tiers restants sont le fait du jeu d'orbitales $[d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}]$. Enfin, nos résultats contredisent la théorie [29] selon laquelle un simple accroissement de 25% en caractère d_{z^2} du niveau sigma liant permettrait de rationaliser les valeurs d'éclatement quadripolaire expérimentalement mesurées. En effet, quelque soit le système modèle considéré, aucune variation notable au niveau de la charge totale ($\alpha + \beta$) issue de la contribution de cette orbitale métallique n'a été observée.

▪ *La forme protonée alternative de PMC*

Afin de mieux caractériser les deux formes LpH II et HpH II de la catalase PMC, nous avons entrepris une investigation complémentaire dans le but d'écarter la possibilité d'une structure alternative au complexe protoné [Fe(IV)-OH]. En effet, à l'issue des mesures expérimentales effectuées à l'aide de la spectroscopie EXAFS, il a été proposé une distance de l'ordre de 2,27 Å pour ce qui concerne la liaison (Fe-O-Tyr), valeur qui semble être relativement grande pour une liaison engageant un ion ferryl. De plus, ceci se trouve être en contradiction avec les calculs effectués jusqu'à présent puisque les longueurs de liaisons que nous avons obtenues à l'issue des optimisations en géométrie des différentes formes de composés II admettent toutes des valeurs inférieures à 2,20 Å. Pour expliquer cette longueur de liaison, il a été suggéré une éventuelle protonation du groupement tyrosine nous conduisant ainsi à construire de nouvelles structures modèles.

Pour cela, nous avons utilisé les composés (1) et (2) précédents en leur retirant leur contre-ion méthylguanidinium respectifs pour une plus grande simplicité des calculs. Ceci nous conduit à définir les composés (1bis) et (2bis). Le tableau suivant présente les résultats obtenus pour la modélisation des paramètres structuraux et spectroscopiques de ces deux composés :

Système Modèle	d (Fe-O) ^{calc.} (Å) d(Fe-O-Tyr) ^{calc.} (Å)	Eclatement Quadripolaire ΔE_Q^{calc} (mm.s ⁻¹)	E _{tot} (eV)
1bis (Fe=O)	1,672 2,011	1,415	-573,284
2bis (Fe-OH)	1,810 1,865	2,156	-575,168

Tableau 5.16 : Calculs des paramètres des composés modèles de référence

Une fois ces valeurs de référence connues, nous avons protoné les groupements phénolates de ces deux systèmes et nous les avons optimisés en géométrie, ce qui nous a conduit à définir les composés (1bis_H) et (2bis_H). Le tableau suivant présente les résultats que nous avons obtenus pour la modélisation des paramètres structuraux et spectroscopiques de ces deux composés :

Système Modèle	d (Fe-O) ^{calc.} (Å) d (Fe-O-TyrH) ^{calc.} (Å)	Eclatement Quadripolaire ΔE_Q^{calc} (mm.s ⁻¹)	E _{tot} (eV)
1bis _H (Fe=O)	1,632 2,472	1,486	-574,830
2bis _H (Fe-OH)	1,762 2,237	2,207	-573,148

Tableau 5.17 : Calculs des paramètres des composés modèles protonés

Si l'on compare l'énergie de la structure (1bis) d'une part et celle d'un simple proton optimisé en géométrie ($E_{H^+} = 0,948$ eV), l'énergie résultante est $E_{tot} = (-574,232)$ eV ce qui nous permet de mettre en évidence une stabilisation énergétique de 14 kcal/mol du système modèle (1bis_H) : le composé qui modélise la forme HpH II de la catalase PMC est donc stabilisé lors de la protonation de son ligand proximal.

Pour le système modèle (2bis_H), la situation est tout autre car nous observons une déstabilisation énergétique de 25 kcal/mol du système modèle (2bis_H) : le composé modélisant la forme LpH de la catalase PMC est donc déstabilisé lors de la protonation de son ligand proximal. Il est également intéressant de noter que la forme résultant de la protonation de la fonction oxo-ferryl (2bis) est plus stable que celle impliquant la protonation du ligand proximal tyrosine (1bis_H). Enfin, dans les deux cas, la protonation du groupement phénolate n'influe ni sur les valeurs d'éclatement quadripolaire calculées ni sur les valeurs des distances de liaisons oxo-ferryl mais entraîne une elongation conséquente de la liaison entre l'ion ferryl et son ligand axial. Focalisons-nous sur ce dernier résultat. Nous pouvons confirmer que la distance de liaison (Fe-O-Tyr) mesurée par EXAFS correspond en réalité à un mélange de deux configurations des formes HpH II de la catalase PMC. Une distance expérimentale de 2,27 Å est sans doute le fruit des contributions des composés [O=Fe(IV)-O-Tyr] et [O=Fe(IV)-O-TyrH].

De récentes études impliquant des complexes d'ion ferryl non-héminiques ont démontré que l'éclatement quadripolaire était sensible aux perturbations chimiques liées au ligand positionné en *trans* vis-à-vis de la fonction oxo-ferryl. Ainsi, pour écarter définitivement la possibilité d'une influence majeure de deux formes [O=Fe(IV)-O-TyrH] (protonation simple) et [HO-Fe(IV)-O-TyrH] (protonation double) sur les paramètres Mössbauer mesurés expérimentalement, nous avons fait varier les distances (Fe-O-TyrH) et nous avons calculé les éclatements quadripolaires des structures résultantes. Les tableaux 5.18 et 5.19 présentent les résultats que nous avons obtenus.

Système Modèle	d (Fe-O-TyrH) ^{calc.} (Å)	Eclatement Quadripolaire ΔE_Q^{calc} (mm.s ⁻¹)	E _{tot} (eV)
1bis_H (Fe=O)	2,472	1,486	-574,830
d ₁	2,572	1,485	-574,841
d ₂	2,672	1,483	-574,838
d ₁	2,372	1,487	-574,821
d ₂	2,272	1,486	-574,786
d ₃	2,172	1,486	-574,718
d ₄	2,072	1,485	-574,600
Système Modèle	d (Fe-O-TyrH) ^{calc.} (Å)	Eclatement Quadripolaire ΔE_Q^{calc} (mm.s ⁻¹)	E _{tot} (eV)
2bis_H (Fe-OH)	2,237	2,207	-573,148
d ₁	2,337	2,174	-573,149
d ₂	2,437	2,143	-573,139
d ₁	2,137	2,244	-573,120
d ₂	2,037	2,282	-573,044
d ₃	1,937	2,325	-572,887
d ₄	1,837	2,377	-572,597

Tableau 5.18 et 5.19 : Calculs des paramètres des composés modèles protonés

La protonation du groupement phénolate combinée à une variation de la distance (Fe-O-TyrH) n'ont aucune influence majeure sur les valeurs d'éclatement quadripolaire calculées. Ces résultats confirment donc que la variation d'éclatement quadripolaire mise en évidence par spectroscopie Mössbauer est uniquement le fait d'une protonation de la fonction oxo-ferryl du composé II issu de PMC. On peut ainsi établir que le paramètre ΔE_Q^{exp} mesuré à 1,470 mm.s⁻¹ correspond au complexe initial [O=Fe(IV)-O-Tyr] et que le paramètre ΔE_Q^{exp} mesuré à 2,290 mm.s⁻¹ est associé au complexe protoné [HO-Fe(IV)-O-Tyr]. La spectroscopie Mössbauer ne permet donc de différencier que deux espèces de composé II issus de PMC dans la mesure où l'éclatement quadripolaire n'est sensible qu'aux changements se produisant au niveau de la fonction oxo-ferryl.

Au final, nous pouvons donc conclure cette section en affirmant que la mise en place de corrélations calculs-expérience a permis de confirmer l'existence de deux formes distinctes associées au composé II de la catalase PMC. Nous avons obtenu des résultats probants pour la modélisation des paramètres Mössbauer de protéines héminiques. Nous avons donc tenté d'appliquer la même démarche au cas du composé I de cette catalase afin de répondre à une problématique toute autre comme nous allons dès à présent l'exposer. Il est important de noter que les calculs théoriques que nous allons présenter maintenant ont un caractère tout à fait préliminaire et constitue la base d'un travail qui devra être poursuivi dans le futur.

V.3.2.iii Etude du composé I

Nous rappelons tout d'abord que le composé I est une espèce oxo-ferryl contenant un atome d'oxygène provenant de l'eau oxygénée liée au fer. Celui-ci se présente comme un ion ferryl Fe(IV) accompagné d'un radical cation porphyrinique $[\text{Fe(IV)=O } \pi^+]$. Dès lors, un certain nombre de paramètres peuvent influencer les propriétés électroniques et/ou structurales de ce système. Parmi ces différentes variables nous pouvons ainsi citer :

- Le mode de couplage magnétique entre l'ion ferryl et la radical cationique (nature antiferromagnétique $S = 1/2$ ou type ferromagnétique $S = 3/2$)
- La localisation de ce même radical au sein du composé I (cycle porphyrinique, ligand proximal,...)
- La protonation du système (fonction oxo-ferryl, ligand axial)
- L'environnement du composé (matrice protéique, solvant).

Afin de déterminer l'impact de ces différents facteurs notamment pour ce qui concerne les paramètres Mössbauer mesurés expérimentalement, nous avons effectué des calculs théoriques utilisant le logiciel de chimie quantique ADF 2006, la méthode DFT pure/hybride associées aux fonctionnelles BP86/B3LYP et l'approche de symétrie brisée.

Nous nous sommes principalement intéressée à l'étude théorique de la forme basique du composé I issu de la catalase PMC. Une première modélisation de celui-ci a été effectuée comme suit : le cycle héminique est considéré dans son intégralité, le ligand proximal tyrosine est réduit à sa forme la plus simple correspondant à un groupement phénolate. Les calculs ont été réalisés avec la méthode DFT pure (BP86) et les résultats que nous avons obtenu pour ce système modèle sont présentés dans le tableau 5.20. Nous remarquons tout d'abord que c'est le composé admettant un mode de couplage antiferromagnétique qui semble être énergétiquement le plus stable ce qui est en bon accord avec les données théoriques issues de la littérature [30].

Pour le calcul de la constante d'échange de ce système, nous nous sommes intéressée à tester la méthode DFT hybride qui est considérée comme une approche de choix lorsque l'on souhaite reproduire les propriétés magnétiques d'un système. Nous faisons remarquer que nous avons fait appel au potentiel B3LYP en dépit de la taille conséquente du système étudié. L'utilisation de cette méthode est envisageable ici dans la mesure où le calcul de la constante d'échange se base sur l'estimation d'une simple différence d'énergie entre deux états électroniques ce qui ne nécessite ni l'utilisation d'une base étendue (TZ2P avec coeurs gelés) ni une grande précision (précision d'environ 3) des calculs mis en oeuvre. Nous avons ainsi obtenu une valeur de la constante d'échange isotrope $J = 25 \text{ cm}^{-1}$ du même ordre de grandeur que la valeur $J = 5 \text{ cm}^{-1}$ issue de la littérature [28]. Cependant, la valeur que nous calculons est prendre avec beaucoup de précautions dans la mesure où elle résulte d'une différence d'énergie s'approchant de la limite de précision du calcul DFT.

Pour les valeurs de population de spin obtenues, celles-ci semblent être en désaccord avec les résultats expérimentaux issus de la littérature [31-33] puisqu'il est attendu une localisation du radical cationique au niveau du cycle héminique. Néanmoins, il est intéressant de remarquer que ces résultats sont comparables avec les données calculées par d'autres auteurs qui ont observé la localisation du radical cation au niveau du ligand proximal [13,30].

Etat Spin	P.Sp (Fe) ^{calc.} P.Sp (O) ^{calc.} P.Sp (O _{tyr}) ^{calc.} P.Sp (hème) ^{calc.}	d (Fe-O) ^{calc.} (Å) d(Fe-O _{Tyr}) ^{calc.} (Å)	Eclatement Quadripolaire ΔE_Q^{calc} (mm.s ⁻¹)	E _{tot} (eV) (BP86)	E _{tot} (eV) (B3LYP)
(3/2)	1,21 0,88 0,25 0,00	1,645 2,082	1,203	-570,025	-656,271
(1/2)	0,90 0,69 0,20 0,00	1,618 0,969	2,467	-570,243	-656,274

Tableau 5.20 : Calculs des paramètres caractéristique du modèle de PMC I

Comme nous l'avons déjà mentionné, le composé I issu de PMC peut se présenter sous deux formes distinctes : une forme acide présente à bas pH et une forme basique présente à haut pH. La caractérisation spectroscopique de ces deux formes a donné lieu à une controverse entre deux méthodes spectroscopiques : la technique Mössbauer et la Résonance Paramagnétique Electronique.

En effet, la spectroscopie Mössbauer associe indifféremment ces deux formes de composé I à un système $S = 1/2$ couplé antiferromagnétiquement et mesure une valeur d'éclatement quadripolaire de 1,02 mm.s⁻¹ commune à ces deux formes [28]. A contrario, la Résonance Paramagnétique Electronique détecte clairement la forme acide de ce même composé comme un système $S = 3/2$ couplé ferromagnétiquement. Ces mêmes expériences de spectroscopie RPE ont associé la forme basique du composé I de PMC à un système majoritairement $S = 1/2$ et ont détecté la présence du système $S = 3/2$ sous formes de résidus, expliquant ainsi la faible valeur de couplage antiferromagnétique déterminé précédemment pour ce composé [33].

Nos calculs, restreints à la simple modélisation de la forme basique du composé I de PMC, fournissent une valeur d'éclatement quadripolaire en accord avec celle mesurée par spectroscopie Mössbauer mais pour le cas du système $S = 3/2$, ce qui constitue un partiel désaccord avec les résultats issus de ces expériences. Il est cependant intéressant de constater que les valeurs d'éclatement quadripolaire que nous avons calculées semblent être caractéristiques pour chacun des modes de couplage et sont donc excluantes l'une de l'autre. Actuellement, ces résultats ne sont pas encore totalement rationalisés et nécessiteraient des calculs complémentaires, notamment pour ce qui concerne la forme acide de ce même composé I.

Par la suite et dans le but de reproduire la localisation supposée du radical cation, nous avons inclus différents types de contre-ions (Potassium K⁺ et Méthylguanidinium [NH-CH₃-NH₂-NH₃]⁺) dans notre modélisation et ce, afin d'assurer la neutralité de l'ensemble du système. Les résultats obtenus à l'aide de la méthode DFT pure sont présentés dans le tableau 5.21. Les résultats que nous obtenons sont plutôt concluants dans la mesure où l'on observe un transfert de la population de spin initialement portée par le ligand proximal vers le cycle hémique et ce, grâce à la présence des contre-ions inclus dans la modélisation. Ceci est en bon accord avec les données provenant de la littérature et confirme donc le couplage de l'ion ferryl avec un radical porphyrinique au sein du composé I issu de la catalase PMC.

	Sans contre-Ion		K^+		$[NH-CH_3-NH_2-NH_3]^+$	
Etat Spin	P.Sp.(Fe) ^{calc.} P.Sp (O) ^{calc.} P.Sp (O _{tyr}) ^{calc.} P.Sp (hème) ^{calc.}	E _{tot} (eV)	P.Sp.(Fe) ^{calc.} P.Sp (O) ^{calc.} P.Sp (O _{tyr}) ^{calc.} P.Sp (hème) ^{calc.}	E _{tot} (eV)	P.Sp.(Fe) ^{calc.} P.Sp (O) ^{calc.} P.Sp (O _{tyr}) ^{calc.} P.Sp (hème) ^{calc.}	E _{tot} (eV)
(3/2)	1,21 0,88 0,25 0,00	-570,025	1,36 0,90 0,48 0,28	-571,190	1,36 0,91 0,36 0,36	-573,411
(1/2)	0,90 0,69 0,20 0,00	-570,243	0,98 0,71 0,47 0,25	-571,145	0,99 0,73 0,44 0,34	-573,334

Tableau 5.21 : Calculs des paramètres caractéristique du modèle de PMC I

Nous ne l'avons pas reporté dans ce tableau mais les valeurs d'éclatement quadripolaires que nous avons calculées pour ce qui concerne la forme basique du composé I en présence des deux contre-ions restent identiques à celles calculées en l'absence de contre-ions et ne remettent donc pas en cause nos précédents résultats. Par contre, il est intéressant de noter que, conformément à ce qui a été reporté dans la littérature [30], la présence des contre-ions va fortement influencer le mode de couplage au sein du composé I issu de PMC. En effet, l'introduction des contre-ions K^+ et/ou $[NH-CH_3-NH_2-NH_3]^+$ dans l'environnement de ce dernier provoque une stabilisation du système sous la forme $S = 3/2$ traduisant dès lors un mode de couplage ferromagnétique. L'étape suivante serait donc d'effectuer les calculs de constantes d'échange isotropes associées à ce composé à l'aide de la méthode DFT hybride pour les deux cas de figure considérés ce qui devrait faire l'objet d'une future étude. Ce dernier constat vient ici clore la présentation des résultats que nous avons obtenus lors de l'étude de ce système et nous sommes en mesure de déterminer que nous avons pu étudier deux des facteurs initialement introduits lors de cette section, à savoir le mode de couplage et la localisation du radical cation au sein d'un tel composé.

V.3.2.iv Conclusions

Nous allons dès à présent conclure cette section en récapitulant brièvement l'ensemble des constats que nous avons établis lors de l'étude théorique conjointes des paramètres Mössbauer des composés I et II issus de la catalase PMC.

Le premier constat que l'on peut établir est relatif aux corrélations précédemment mises en place qui nous ont permis de confirmer que l'on était en mesure de prédire le déplacement isomérique pour le cas d'un système inorganique à base d'ion ferrique. Dans le cas de la forme native de la catalase issue de PMC, nous avons obtenu un résultat probant pour ce qui est de l'évaluation théorique de ce paramètre. Nous pouvons donc confirmer que notre corrélation calculs-expérience est adaptable aux cas des systèmes biologiques lorsque ces derniers sont modélisés de façon suffisamment fine. Nous avons également pu constater que la prédiction des déplacements isomériques relatifs aux ions Fe^{4+} des composés II provenant de PMC, CPO ou HRP à l'aide des différentes courbe de calibration établies pour les familles de complexes d'ions Fe^{2+}/Fe^{3+} fournissait des résultats de mauvaise qualité.

Ceci montre que l'ion ferrique Fe^{3+} , de symétrie sphérique, présente une forme d'insensibilité à l'environnement. *A contrario*, l'ion ferryl Fe^{4+} est sensible aux effets de taille et d'environnement en raison de sa configuration électronique d^4 qui impose la présence d'un trou d'électron. Par ailleurs, ces résultats confirment la démarche que nous avons adoptée pour l'évaluation du paramètre δ^{exp} et qui consistait à distinguer les composés étudiés selon les degrés d'oxydation de l'ion de fer qu'ils contiennent.

Le second constat que nous pouvons établir concerne la bonne prédiction de l'éclatement quadripolaire : nous avons en effet pu mettre en évidence que notre méthodologie donnait la possibilité de rationaliser les résultats expérimentaux obtenus pour ce qui concerne les deux formes de composés II issus de PMC qui étaient observées dans différentes conditions de pH. Nous avons pu confirmer via nos calculs que la valeur d'éclatement quadripolaire $\Delta E_Q^{exp} = 1,47 \text{ mm.s}^{-1}$ obtenue via la spectroscopie Mössbauer était attribuable à l'espèce HpH présente à pH basique tandis que la valeur expérimentale $\Delta E_Q^{exp} = 2,29 \text{ mm.s}^{-1}$ correspondait à l'espèce LpH II prédominant à pH acide.

Notre approche a également permis d'expliquer certaines données structurales issues d'expérience annexes telle que la spectroscopie aux rayons X. Nos calculs ont permis de justifier la valeur déduite par EXAFS de la longueur de la liaison (Fe-OTyr) qui était jugée trop grande. Nous avons ainsi pu déterminer que la valeur obtenue pour ce paramètre via l'expérience était probablement liée à une double contribution : celle provenant du complexe basique $[\text{O}=\text{Fe}(\text{IV})-\text{O}-\text{Tyr}]$ et celle provenant du complexe protoné $[\text{O}=\text{Fe}(\text{IV})-\text{O}-\text{TyrH}]$. Ce constat nous a aussi confirmé que la spectroscopie Mössbauer n'était sensible qu'aux changements survenant au niveau de la fonction oxo-ferryl puisque l'on n'observait pas de variation de la valeur d'éclatement quadripolaire calculé lors de la protonation du groupement tyrosine du composé II de PMC.

Le troisième et dernier constat est relatif au composé I basique issu de la catalase PMC pour lequel nous avons obtenu quelques résultats, certes préliminaires mais suffisamment probants pour envisager une future étude complémentaire de ce système. Nous nous sommes tout d'abord intéressée au mode de couplage entre l'ion ferryl et le radical cation de ce système et à la modélisation de ses paramètres spectroscopiques Mössbauer. Nous avons pu confirmer la valeur de la constante d'échange isotrope obtenue expérimentalement mais nous restons en partiel désaccord quant à la valeur d'éclatement quadripolaire mesuré pour ce composé. Des calculs complémentaires seraient donc nécessaires pour confirmer les résultats obtenus lors notre modélisation des paramètres spectroscopiques Mössbauer de ce système.

Nous avons également mis en lumière que la formation d'un radical cation était fonction de la présence d'un contre-ion dans l'environnement immédiat du modèle de composé I que nous avons mis en place. Ceci est ainsi lié à ce que nous avons observé pour le cas du composé II de PMC : celui-ci se trouvait être considérablement stabilisé lorsque il se trouvait dans un milieu neutre ce qui était assuré par la présence d'un cation du type méthylguanidinium. Nous avons également noté que la présence d'un contre-ion allait influencer le mode de couplage entre l'ion ferryl et le radical cation. C'est à ce niveau que des calculs complémentaires seraient utiles, notamment pour déterminer la valeur de la constante d'échange isotrope obtenue en présence d'un contre-ion. Il serait intéressant d'envisager des investigations supplémentaires aussi bien pour confirmer l'ensemble des premiers résultats obtenus que pour évaluer les impacts respectifs des facteurs protonation de la fonction oxo-ferryl et environnement (solvant/matrice protéique) sur le comportement de ce système biologique.

En conclusion générale à cette partie, on peut confirmer que la méthode DFT combinée à la mise en place de structures modèles adéquates permet une bonne prédiction des paramètres Mössbauer de divers composés allant du simple complexe de fer au système de type protéine héminique.

Références bibliographiques

1. O. Loew, *US. Dep. Agric.* **68**, 47 (1901).
2. O. Warburg, *Biochem. Z.* **136**, 266 (1923).
3. K. Zeile et H. Hellstrom, *Z. Physiol. Chem* **192**, 171 (1930).
4. N. Hauptmann et E. Cadenas, dans "Oxydative Stress et the Molecular Biology of Antioxidant Defenses ". Cold Spring Harbor Laboratory Press, New York, (1997).
5. A. Deisseroth et A. L. Dounce, *Physiol. Rev.* **50**, 319 (1970).
6. P. Nichols, I. Fita, et P. C. Loewen, *Adv. Inorg. Biochem.* **51**, 51 (2001).
7. P. Jones, *J. Biol. Chem.* **276**, 13791 (2001).
8. J. Conradie, J. C. Swarts, et A. Ghosh, *J. Phys. Chem. B* **108**, 452 (2004).
9. J. Conradie, I. Wasbotten, et A. Ghosh, *J. Inorg. Biochem.* **100**, 502 (2006).
10. C. Rovira et I. Fita, *J. Phys. Chem. B* **107**, 5300 (2003).
11. C. Rovira, *Chem. Phys. Chem.* **6**, 1820 (2005).
12. M. T. Green, J. H. Dawson, et H. B. Gray, *Science* **304**, 1653 (2004).
13. H. P. Hersleth, U. Ryde, P. Rydberg, C. H. Gorbitz, et K. K. Andersson, *J. Inorg. Biochem.* **100**, 460 (2006).
14. P. Rydberg, E. Sigfridsson, et U. Ryde, *J. Biol. Inorg. Chem.* **9**, 203 (2004).
15. R. Silaghi-Dumitrescu, *J. Biol. Inorg. Chem.* **9**, 471 (2004).
16. M. T. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1902 (2006).
17. R. K. Behan et M. T. Green, *J. Biol. Inorg. Chem.* **100**, 448 (2006).
18. J. Turner, V. Palaniapan, A. Gold, R. Weiss, M. M. Fitzgerald, A. M. Sullivan, et C. M. Hosten, *J. Biol. Inorg. Chem.* **100**, 480 (2006).
19. J. Switala et P. C. Loewen, *Arc. Biochem. Biophys* **401**, 145 (2002).
20. H. M. Jouve, F. Beaumont, I. Léger, J. Foray, et J. Pelmont, *Biochem. Cell. Biol.* **67**, 271 (1989).
21. P. Gouet, H. M. Jouve, et O. Dideberg, *J. Mol. Biol.* **249**, 933 (1995).
22. P. Gouet, H. M. Jouve, P. A. Williams, I. Andersson, P. Andreoletti, L. Nussaume, et L. Hajdu, *Nat. Struct. Biol.* **3**, 951 (1996).
23. P. Andreoletti, A. Pernoud, G. Sainz, P. Gouet, et H. M. Jouve, *Acta. Crystallogr. D. Biol. Crystallogr.* **59**, 2163 (2003).
24. O. Horner, J.-L. Oddou, J.-M. Mouesca, et H. M. Jouve, *J. Inorg. Chem.* **100**, 477 (2006).
25. K. L. Stone, Hoffart, L. M., Behan, R. K., Krebs, C., et Green, M. T. , *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6147 (2006).
26. R. K. Behan, Hoffart, L. M., Stone, K. L., Krebs, C., et Green, M. T. , *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11471 (2006).
27. V. Schünemann, C. Jung, A. X. Trautwein, D. Mandon, et W. R., *FEBS Lett.* **479**, 149 (2000).
28. O. Horner, J.-M. Mouesca, P. L. Solari, M. Orio, J.-L. Oddou, P. Bonville, et H. M. Jouve, *J. Biol. Inorg. Chem.* (2006).
29. G. Lang, K. Spartalian, et T. Yonetani, *Biochim. Biophys. Acta* **451**, 250 (1976).
30. M. T. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9218 (2001).
31. R. Rutter, G. Hager, H. Dhonau, M. Hendrich, M. Valentine, et P. Debrunner, *Biochemistry* **23**, 6809 (1984).
32. M. J. Benecky, J. E. Frew, S. N., P. Jones, et B. M. Hoffman, *Biochemistry* **32**, 11929 (1993).
33. A. Ivancich, H. M. Jouve, B. Sartor, et J. Gaillard, *Biochemistry* **36**, 9356 (1997).

Spectroscopic description of an unusual protonated ferryl species in the catalase from *Proteus mirabilis* and density functional theory calculations on related models. Consequences for the ferryl protonation state in catalase, peroxidase and chloroperoxidase

O. Horner · J.-M. Mouesca · P. L. Solari · M. Orio ·
J.-L. Oddou · P. Bonville · H. M. Jouve

Received: 31 May 2006 / Accepted: 21 December 2006 / Published online: 20 January 2007
© SBIC 2007

Abstract The catalase from *Proteus mirabilis* peroxide-resistant bacteria is one of the most efficient heme-containing catalases. It forms a relatively stable compound II. We were able to prepare samples of compound II from *P. mirabilis* catalase enriched in ^{57}Fe and to study them by spectroscopic methods. Two different forms of compound II, namely, low-pH compound II (LpH II) and high-pH compound II (HpH II), have been characterized by Mössbauer, extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and UV-vis absorption spectroscopies. The proportions of the two forms are pH-dependent and the pH

conversion between HpH II and LpH II is irreversible. Considering (1) the Mössbauer parameters evaluated for four related models by density functional theory methods, (2) the existence of two different Fe–O_{ferryl} bond lengths (1.80 and 1.66 Å) compatible with our EXAFS data and (3) the pH dependence of the α band to β band intensity ratio in the absorption spectra, we attribute the LpH II compound to a protonated ferryl Fe^{IV}–OH complex (Fe–O approximately 1.80 Å), whereas the HpH II compound corresponds to the classic ferryl Fe^{IV}=O complex (Fe=O approximately 1.66 Å). The large quadrupole splitting value of LpH II

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s00775-006-0203-9) contains supplementary material, which is available to authorized users.

O. Horner · J.-L. Oddou
Laboratoire de Physicochimie des Métaux en Biologie,
UMR CEA/CNRS/Université Joseph Fourier 5155,
CEA/Grenoble,
38054 Grenoble Cedex 9, France

J.-M. Mouesca · M. Orio
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière
Condensée, Laboratoire de Résonances Magnétiques,
Service de Chimie Inorganique et Biologique,
UMR CEA/Université Joseph Fourier E3,
CEA/Grenoble,
38054 Grenoble Cedex 9, France

P. L. Solari
European Synchrotron Radiation Facility,
6 rue Jules Horowitz,
38000 Grenoble, France

P. Bonville
Département de Recherches sur l'Etat Condensé,
Service de Physique de l'Etat Condensé,
les Atomes et les Molécules, CEA/Saclay,
91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

H. M. Jouve (✉)
Institut de Biologie Structurale Jean-Pierre Ebel,
UMR CEA/CNRS/Université Joseph Fourier 5075,
41 rue Jules Horowitz,
38027 Grenoble Cedex 1, France
e-mail: jouve@ibs.fr

Present Address:

P. L. Solari
Synchrotron Soleil,
Saint Aubin, BP 48,
91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

(measured 2.29 mm s^{-1} vs. computed 2.15 mm s^{-1}) compared with that of HpH II (measured 1.47 mm s^{-1} vs. computed 1.46 mm s^{-1}) reflects the protonation of the ferryl group. The relevancy and involvement of such ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{OH}$) species in the reactivity of catalase, peroxidase and chloroperoxidase are discussed.

Keywords Catalase compound II ·

Protonated ferryl species · Mössbauer spectroscopy ·

Density functional theory calculations ·

Extended X-ray absorption fine structure

Abbreviations

CPO	Chloroperoxidase
DFT	Density functional theory
DW	Debye–Waller
EPR	Electron paramagnetic resonance
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
HpH II	High-pH <i>Proteus mirabilis</i> catalase compound II
HRP	Horseradish peroxidase
LpH II	Low-pH <i>Proteus mirabilis</i> catalase compound II
MLC	<i>Micrococcus lysodeikticus</i> catalase
MO	Molecular orbital
PMC	<i>Proteus mirabilis</i> catalase
TMP	Tetramesitylporphyrin
Tris	Tris(hydroxymethyl)aminomethane

Introduction

Catalases are house-keeping enzymes present in almost all aerobic organisms. They protect them against dangerous reactive oxygen species resulting from the partial reduction of oxygen [1], and they may help to extend the adult life span [2]. Recently, it was shown that catalases induce the expression of inflammatory mediators, involved in several brain diseases [3]. The largest group of catalases comprises monofunctional heme-containing enzymes [4]. The main reaction catalyzed by these enzymes consists of the decomposition of hydrogen peroxide into molecular oxygen and water, following the reaction [4]



This reaction involves first a two-electron oxidation of catalase, producing a water molecule through the formation of a transient intermediate named compound I, a ferryl species coupled with a porphyrin π -cation radical. The reduction of compound I back to the resting state

uses a second hydrogen peroxide molecule as an electron donor and liberates molecular oxygen and water. This first pathway, shown in Scheme 1 is called the catalatic reaction [4], because it is only mediated by catalases.

The reduction of compound I to the resting enzyme can also be achieved by two successive one-electron reductions, involving the formation of compound II. This last intermediate also exists as a ferryl species (but without the porphyrin π -cation radical). This second pathway is the so-called peroxidatic pathway [4] because it corresponds to the usual reaction of peroxidases, involving an AH-type reducer such as small phenols or aromatic amines (Scheme 1). The formation of compound II may occur in the presence of H_2O_2 . However, the source of electrons is not H_2O_2 itself but a different donor of yet unknown endogenous (perhaps adventitious) or exogenous origin such as superoxide anions, possible side products of the reaction [5]. In the presence of an excess of H_2O_2 (millimolar range), compound II may be further oxidized into compound III, described as a porphyrin ($\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}_2^{\bullet-}$) enzyme, which can then return slowly to the Fe^{III} state [6] (Scheme 1). Compounds II and III are considered to be inactive species in the rapid catalytic reaction involving H_2O_2 . Some catalases can use NADPH to prevent the formation of compound II and to recover the ferric resting state of the enzyme [7, 8]. The peroxidatic activity of catalases implies a great diversity of electron donors, recently reviewed by Nicholls et al. [4]. Nevertheless, the orientation of the catalase reaction towards a catalatic or a peroxidatic pathway is still an open question [9].

Recent theoretical results suggest that compound II in catalase may be a protonated ferryl complex, at low pH conditions [10–13]. This is in line with an extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) study which concluded that compound II in chloroperoxidase (CPO) at acidic pH corresponds to a protonated ferryl complex [14]. Hersleth et al. [15] reviewed crystal structures and corresponding quantum-mechanical calculations of catalase, oxygenase and peroxidase compounds II and concluded that the compound II state is characterized by a relatively long iron–oxygen bond ($1.86\text{--}1.92 \text{ \AA}$), compatible with a single-bond character where the oxygen atom is protonated. Moreover, in a theoretical study on the role of the axial ligand in heme proteins, Rydberg et al. [16] considered a fully protonated ferryl complex as a possible intermediate in the cycles of CPO, catalase and peroxidase. On the basis of another density functional theory DFT study, a hydroxo rather than an oxo iron ligand has also been proposed for compounds I and II in hemoproteins with a thiolate or imidazole proximal ligand [17]. However, these points are still controversial, especially

and c). A similar procedure was applied to extract the spectrum of HpH II.

EXAFS spectroscopy

EXAFS measurements were performed at the BM29 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility using a flat Si(311) double-crystal monochromator. Harmonic rejection was obtained by slightly detuning the monochromator (30%). All the spectra were collected at the Fe K edge in the fluorescence mode using a high-purity 13-element germanium detector. To calibrate the energy scale, an Fe metal foil was placed after the sample and its reference spectrum was acquired simultaneously in the transmission mode. The solutions of ^{56}Fe PMC compound II obtained at pH 8.0 were loaded in special cells for liquids (approximately 100 μL), frozen in liquid N_2 and subsequently inserted for measurement in the continuous-flow helium cryostat present on the beamline ($T \sim 100\text{ K}$). To reduce possible photoreduction effects, the sample was moved to a fresh position after each acquisition. Moreover, a check of the sample's integrity with optical spectroscopy was also made at the end of the run.

The EXAFS analysis was performed using the GNXAS set of programs [35]. This package enables the calculation ab initio of a theoretical EXAFS $\chi(k)$ signal within the frame of the multiple scattering theory starting from a model cluster of atoms, and subsequently permits its refinement against the experimental signal in order to determine the structural parameters of the sample. In this study, the optimized structure of nonprotonated catalase compound II by Rovira and Fita [12] as well as the X-ray structure 1GWF by Murshudov et al. [36] were considered as starting model clusters. In the GNXAS approach, the total theoretical $\chi(k)$ signal is decomposed as a sum of $\gamma^2(k)$, $\eta^3(k)$ and $\eta^4(k)$ signals related, respectively, to the different two-, three- and four-body subgeometries connecting the absorbing atom (in this case iron) and its coordinating neighbors inside the cluster. Each type of n -body signal depends on specific structural parameters, such as distances, angles and dihedral angles, and on their associated disorder, the Debye–Waller factors (DW), σ^2 (see [37, 38], and for more details [39, 40] and references therein, for biological applications of the program).

Computational methods

Density functional theory

All calculations were performed with the Amsterdam LCAO density functional programs (ADF 2.3)

developed by Baerends et al. [41–45] and Ziegler [46]. We relied on the VBP potential (Vosko, Wilk and Nusair's exchange and correlation energy [47, 48], completed by nonlocal gradient corrections to the exchange by Becke [49] as well as to the correlation by Perdew [50]). We used triple- ζ (plus polarization) basis sets for all atoms. All geometry optimizations were performed at the ADF level 4 accuracy, followed by (ADF level 6) computations of the electronic density at the iron nucleus (in view of the computation of the electronic densities at the iron nucleus).

Models used and choice of geometries

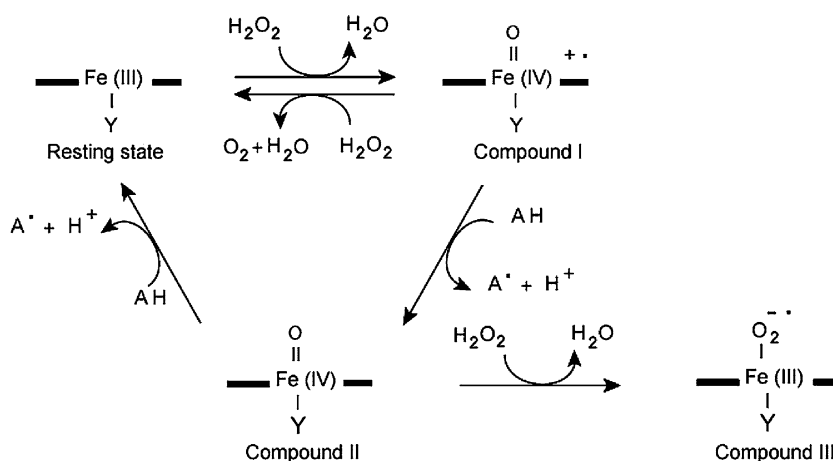
The various geometry optimizations were performed, with no symmetry constraints, starting from the model 1a of catalase compound II of Rovira and Fita [12] built from the X-ray structure of *Micrococcus lysodeikticus* catalase [36] (PDB entry 1GWF). In 1a, the complete heme b group is used with all porphyrin substituents. The axial tyrosine residue is replaced by a phenolate anion and the hydrogen-bonded arginine by a methylguanidinium cation, giving a neutral model of catalase compound II. A minimal protein environment was included in the calculations. A first series of models directly related to the catalase prosthetic group are shown in Fig. 1.

Rovira and Fita's original model (1a) was then re-optimized to give our model 1. In order to get some insight into the role of the arginine cation, an additional model was built from model 1, where this last residue was removed, without (model 1bis) or with (model 1ter) further geometry optimization.

From model 1, we then constructed and geometry-optimized model 2, obtained by protonation of the ferryl group. Again, an additional model was built from model 2, where the Arg^+ residue was removed, without (model 2bis) or with (model 2ter) further geometry optimization. We also derived and geometry-optimized from model 1 two models, namely, models 3 and 3bis, where the $\text{Fe}=\text{O}$ group was hydrogen-bonded to an apical water molecule. In model 3, the optimized $\text{Fe}=\text{O}-\text{H}(\text{OH})$ angle is 133.2° and $d(\text{O}-\text{H}) = 1.82\text{ \AA}$. In model 3bis, $\text{Fe}=\text{O}-\text{HO}(\text{H})$ is aligned along the z -axis with $d(\text{O}-\text{H}) = 1.80\text{ \AA}$.

We finally geometry-optimized a dimethoxyiron(IV) porphyrin, namely, $\text{Fe}(\text{TMP})(\text{OCH}_3)_2$ (TMP is tetramesitylporphyrin) [10, 51], to give model 4, where the two $\text{Fe}-\text{OCH}_3$ single bonds can simulate both the $\text{Fe}-\text{O}(\text{H})$ and the $\text{Fe}-\text{O}(\text{Tyr})$ bonds of the fully protonated model 2. In all these models, the z -axis is set along the $\text{Fe}=\text{O}$ bond. The x - and y -axes are oriented along the $\text{Fe}-\text{N}_\text{p}$ directions. Optimized coordinates for all the models used in this work are available in Table S1.

Scheme 1 Different oxidation states of the heme iron in the main catalytic reactions of catalases. Y tyrosine, the proximal heme ligand; AH one-electron reducer



in the case of catalases and peroxidases, in view of the available resonance Raman and EXAFS data [18–20].

In order to investigate the occurrence of a possible protonated ferryl intermediate in catalases, we have initiated an extensive program to characterize compound II obtained from *Proteus mirabilis* catalase (PMC). Indeed, PMC is one of the most efficient heme-containing catalases [21] that belongs to the NADPH-binding family [22]; it can form stable compounds I and II. Moreover, the native enzyme as well as compounds I and II have been characterized by protein crystallography [23–25]; however, the X-ray structures obtained for compounds I and II were not solved at sufficient resolution (2.5 and 2.7 Å, respectively) to permit a precise visualization of the heme iron displacements.

As a first step, we made an initial characterization of PMC compound II using low-field Mössbauer spectroscopy [26] and the presence of two pH-dependent forms of compound II, namely, high-pH compound II (HpH II) and low-pH compound II (LpH II), was demonstrated for the first time. The form predominant at low pH was postulated to be an Fe^{IV}–OH complex. This is in line with the very recent work of Stone et al. [27] which showed some evidence for two ferryl species in CPO compound II, the major species corresponding to an Fe^{IV}–OH intermediate. However, the authors did not succeed in changing the relative concentrations of these two forms by varying the pH.

To further elucidate our results, we have also performed complementary experiments: (1) a pH dependence study of the two forms of PMC compound II, (2) a high-field Mössbauer study of LpH II in order to get its detailed spin-Hamiltonian parameters, (3) an EXAFS study on a PMC compound II sample and (4) UV–vis characterization of PMC compound II at acidic and basic pH. These studies enable us to conclude that the species predominant in PMC compound II at low pH is indeed a low-spin (*S* = 1) Fe^{IV}–OH species. The

occurrence of an Fe^{IV}–OH intermediate in PMC compound II will be discussed in relation to the experimental and theoretical data already published for other hemoproteins (peroxidases, catalases and CPOs). Finally, the role of a ferryl and a protonated ferryl species in catalase reactivity will be discussed.

Materials and methods

Preparation of PMC samples

Native enzyme

PMC was extracted from *Proteus mirabilis* PR, a peroxide-resistant mutant of *P. mirabilis* bacteria, which overexpresses the catalase [28]. Batch cultures of 20 L of bacteria were grown overnight at 310 K on a synthetic growth medium [29] with 1% (w/v) casein hydrolysate as a source of carbone [22]. Moreover, iron (1 mg L^{−1} ⁵⁶FeSO₄) was replaced by 10 μM ⁵⁷FeCl₃. Bacteria were collected and lysed, and catalase were purified as previously described [22], with the minor modifications reported by Andreoletti et al. [30]. Only the forms without bound NADPH were used in this study. The resulting catalase preparations were highly purified as observed on sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis and had a Reinheitszahl index (*A*₄₀₆/*A*₂₈₀) above 1.0. Protein solutions were concentrated up to about 230 mg mL^{−1}. Samples were stored at 253 K after addition of glycerol to 8% (v/v) in 0.1 M Tris–HCl buffer pH 7.5. The heme (iron) concentration of catalase was estimated spectrophotometrically using the extinction coefficient $\epsilon_{406} = 116 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, determined by the pyridine hemochromogen method [31]. The catalatic activity of catalase was measured spectrophotometrically by the decrease in absorbance at 240 nm of H₂O₂, using an

initial H_2O_2 concentration of 11 mM, as previously described [8]. For Mössbauer spectroscopy measurements, samples (150 μL , about 1–2.5 mM heme iron) were rapidly frozen into a nylon cell in liquid N_2 . Simultaneously, an aliquot of the preparation for Mössbauer spectroscopy measurements was frozen in liquid N_2 to check the electron paramagnetic resonance (EPR) spectrum. Catalytic activity and optical spectra were checked before and after thawing of the sample.

Compound I

PMC compound I (2.6 mM) was obtained at pH 5.8 in 0.1 M Tris–maleate buffer, 8% (v/v) glycerol, by addition of peracetic acid (14 mM final concentration). The solutions of compound I were dark green and their visible spectra (450–800 nm) were recorded in glass cuvettes of 0.2-cm optical path at 278 K with a Beckman DU 640 UV–vis spectrophotometer, equipped with a cryostat. The typical spectrum of the native enzyme, with peaks at 505, 533 and 630 nm, was replaced by the spectrum of compound I (peak at 660 nm) [30]. Compound I samples were flash-frozen in liquid N_2 for Mössbauer spectroscopy measurements. After the Mössbauer spectroscopy measurements, the presence of PMC compound I was also checked by EPR [32] and the final pH value was measured at room temperature (regulated at 295 K).

Compound II

PMC compound II samples (about 1.4 mM heme catalase) were obtained at pH 8.3, in 0.3 M Tris–maleate buffer, 8% (v/v) glycerol, using four successive but alternate additions of peracetic acid and ascorbic acid up to final concentrations of 20 and 110 mM, respectively. Owing to the dilution of the initial PMC concentration by addition of substrates and reagents, it was difficult to prepare very concentrated samples of compound II. The solutions of compound II were dark red and their visible spectra (350–800 nm) were recorded at 278 K, with compound II in a concentrated state and after dilution in distilled water. The typical spectrum of the native enzyme, with peaks at 406, 505, 533 and 630 nm, was replaced by the spectrum of compound II [22] (peaks at 423, 532 and 567 nm). Compound II samples were flash-frozen in liquid N_2 for Mössbauer spectroscopy and EPR measurements. Acidic samples of compound II were obtained by addition of 0.38 M citric acid stock solution to basic compound II samples. At acidic pH, compound II was much more unstable than at basic pH. Realkalinisation of acidic compound II was achieved by addition of

3.5 M Tris base stock solution. The final pH values at room temperature (295 K) were checked before the Mössbauer spectroscopy measurements in solutions diluted with distilled water, and after the Mössbauer spectroscopy experiments of the concentrated solutions. The ^{56}Fe PMC samples for EXAFS measurements were prepared by a procedure quite similar to that used for ^{57}Fe PMC samples. For the compound II samples (1.2 mM heme ^{56}Fe catalase), the final concentrations of peracetic acid and ascorbic acid, were 16 and 143 mM, respectively, in 0.3 M Tris–maleate buffer, 16% (v/v) glycerol, final pH 8.0. Also in this case, the UV–vis spectrum was recorded to determine the presence of compound II in the EXAFS samples.

Spectroscopic methods

Mössbauer spectroscopy

All Mössbauer spectroscopy measurements were performed with a constant-acceleration spectrometer calibrated with hematite or metallic iron. Isomer shifts are reported relative to α -iron at room temperature. Variable-temperature experiments were carried out with the sample placed in the tail section of a variable-temperature cryostat. Temperatures of the sample were regulated to within ± 0.2 K by a conventional PID system. Some of the low field Mössbauer spectroscopy measurements were carried out with a homemade axial magnetic field system [33]. The samples for Mössbauer spectroscopy contained approximately 1.0–2.5 mM ^{57}Fe in a 200- μL nylon cell. The Mössbauer spectra were fitted using the software package WMOSS (WEB Research, Edina, MN, USA, <http://www.wmoss.org>), as already described elsewhere [34].

Spectrophotometry

Kinetics measurements were performed and absorption spectra were obtained using a Beckman DU 640 UV–vis spectrophotometer, equipped with a cryostat. The optical spectra of PMC samples used for Mössbauer spectroscopy or EXAFS experiments were checked before and after thawing, in concentrated solutions or in solutions diluted with distilled water at 278 K in a 0.2-cm optical path quartz cuvette.

To tentatively extract a typical spectrum of LpH II “as isolated”, the linear combination $aS(\text{C-II}) + bS(\text{RE}) + cS(\text{C-I})$ was adjusted in the range (600–800 nm), where the contribution of the resting state (RE), the contribution of compound I (C-I) and the contributions of the two compounds II (C-II) make a distinct contribution (see Fig. S1 for the values of a , b

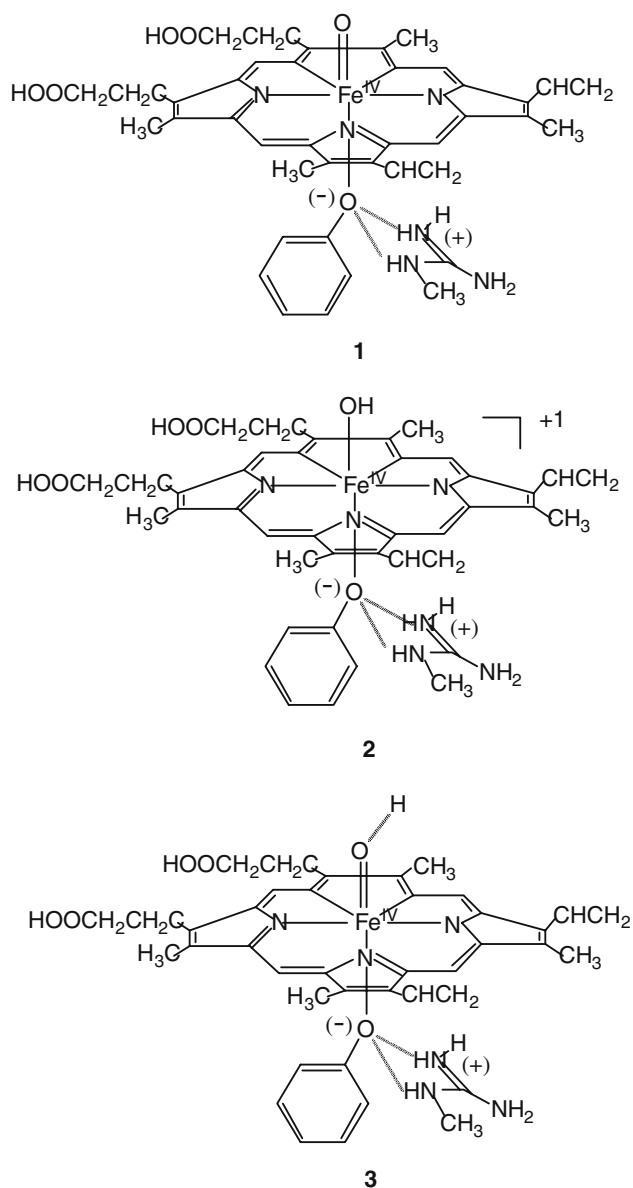


Fig. 1 The theoretical models of the *Proteus mirabilis* catalase (PMC) active site that were investigated by density functional theory calculations in this study. For the sake of simplicity, only the model 3 with the (proton) apical water molecule has been represented

Spectroscopic parameters

We computed the Mössbauer quadrupole tensor $[Q]$ by relying on a homemade program using the expression [52]

$$[Q] \approx \frac{1}{2} [e^2 Q \langle r^{-3} \rangle (1 - R_0)] \left(\sum_{\alpha} + \sum_{\beta} \right) \frac{1}{7} [\Omega] \quad (2)$$

where $\Omega_{ij} = \langle \Phi | L_i L_j + L_j L_i - (2/3) \delta_{ij} L(L+1) | \Phi \rangle$. Q is the quadrupole moment and $(1 - R_0)$ the Sternheimer

factor. Numerically, $[Q] = 0.925[\Omega] \text{ mm s}^{-1}$ [34]. The quadrupole splitting ΔE_Q is then given by $([Q]_{ii})_{\max} (1 + \eta^2/3)$, where η is the asymmetry parameter. The experimental isomer shift values for the HpH II and LpH II complexes are too close (see later) to be discriminated computationally. We therefore only computed electronic densities $\rho(\text{Fe})$ at the Fe nucleus. The isomer shifts δ_{Fe} were indirectly estimated via the computation of electronic densities $\rho(\text{Fe})$ at the Fe nucleus.

Results

Mössbauer spectroscopy

pH dependence of the two PMC compound II forms

A previous low-field Mössbauer study at 50 mT and 4.2 K showed the presence of two forms of PMC compound II with $S = 1$, namely, HpH II and LpH II [26]. According to DFT calculations on models, the ferryl group of HpH II, characterized by a narrow quadrupole doublet [$\Delta E_Q = 1.47(2) \text{ mm s}^{-1}$ and $\delta_{\text{Fe}} = 0.07(2) \text{ mm s}^{-1}$] was interpreted as an authentic oxo species ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$). The ferryl group of LpH II with a large quadrupole doublet [$\Delta E_Q = 2.29(2) \text{ mm s}^{-1}$ and $\delta_{\text{Fe}} = 0.03(2) \text{ mm s}^{-1}$] was attributed to a hydroxide iron form ($\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{OH}$). At pH 8.3, the ratio (HpH II to LpH II) of the two forms was found to be 37:63 but strongly decreased to 2:98 at pH 5.3 [26]. These results prompted us to study the disappearance of HpH II by successive additions of citric acid to a PMC compound II sample, prepared at alkaline pH (8.3). A gradual decrease of HpH II together with a simultaneous increase of LpH II was observed (Fig. 2).

At the final pH (5.3), LpH II was the only form of compound II present in the sample; however, this does not prove the existence of an equilibrium between the two forms. In effect, the rebaseification of another acid sample (pH 6.2) did not reverse the reaction (Table 1); therefore this transformation of HpH II into LpH II is not reversible and cannot be interpreted as an acid–base equilibrium, as is the case for horseradish peroxidase (HRP) isoenzymes [53] B, C ($\text{pK}_a = 8.5$), A–1,2 ($\text{pK}_a = 6.9$) and BLC [54] ($\text{pK}_a = 8.0$).

Native PMC and PMC compound I

There always remained some native PMC as well as traces of PMC compound I (from 3 to 15%, depending on the sample) in the compound II preparations. We therefore had to first characterize them individually by

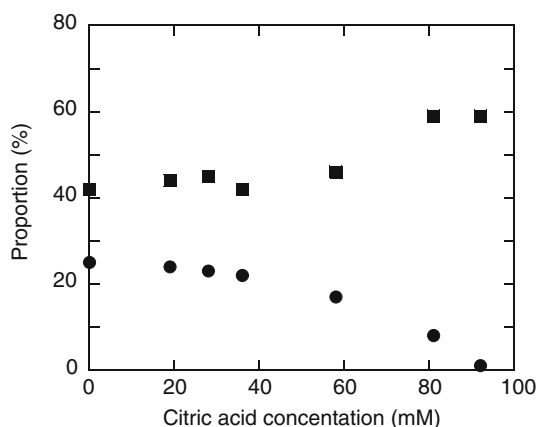


Fig. 2 Effect of the citric acid concentration on the proportions of high-pH PMC compound II (*HpH II*) and low-pH PMC compound II (*LpH II*) in PMC compound II. ^{57}Fe catalase compound II from *P. mirabilis* (1.4 mM catalase heme) was obtained at pH 8.3 using four successive, but alternate, additions of peracetic acid and ascorbic acid up to final concentrations of 20 and 110 mM, in 0.3 M Tris–maleate buffer, 8% (v/v) glycerol. Citric acid (0.38 M) was used to acidify the solution. For visual clarity, the *HpH II* (circles) and *LpH II* (squares) proportions are reported as a function of the citric acid concentration rather than the pH owing to the small pH ranges below ($7.6 < \text{pH} < 8.3$) and above ($5.3 < \text{pH} < 6.2$) 50 mM of added citric acid. A final pH of 5.3 was obtained for the highest citric acid concentration. The proportions of the two species were evaluated by weighting their respective contributions in the corresponding Mössbauer spectra (see [26]; Mössbauer spectra not shown). The impurity (compound I, approximately 10%) and native enzyme (approximately 25%) were present, irrespective of the citric acid concentration (not shown)

Table 1 Percentages of the two forms of *Proteus mirabilis* catalase (PMC) compound II deduced from Mössbauer spectroscopy measurements at various pH

pH ^a	HpH II (%)	LpH II (%)	Resting enzyme (%)	Impurity compound I (%)
7.9	30	44	23	3
6.2	17	44	34	5
8.4	13	51	31	5

HpH II high-pH PMC compound II, *LpH II* low-pH PMC compound II

^a A compound II sample was firstly obtained at pH 7.9, as described in the “Materials and methods,” then it was acidified by addition of citric acid to pH 6.2, and finally was rebasified to pH 8.4 by addition of Tris–base before Mössbauer spectroscopy measurements. The proportions of the different species were evaluated by measuring their respective contributions (see Fig. 2) in the corresponding Mössbauer spectra (not shown)

Mössbauer spectroscopy in order to later extract the Mössbauer and spin-Hamiltonian parameters of compound II.

Native PMC was studied by Mössbauer spectroscopy at low temperature ($T = 4.2$ K) in small and high

magnetic fields applied parallel to the propagation direction of the Mössbauer γ -rays (Fig. S2). The spectra were fitted with parameters published elsewhere [26]. PMC compound I enriched in ^{57}Fe was prepared at pH 5.8 and characterized by Mössbauer spectroscopy at low and high temperatures and in small and high magnetic fields, following the study carried out by Schulz et al. [55] on the similar HRP compound I. Figure 3 shows the related Mössbauer spectra at $T = 4.2$ K ($H = 50$ mT and $H = 7$ T) and $T = 25$ K ($H = 3$ T).

The rather featureless spectra which were obtained can be fitted simultaneously within the spin-Hamiltonian formalism using a common set of parameters shown in Table 2, either in the slow-relaxation limit ($T = 4.2$ K) or in the fast-relaxation limit ($T = 25$ K), by considering an antiferromagnetic coupling constant of $J = -5.4(2)$ cm^{-1} ($|J/D| = 0.31$) between the spin of the ferryl unit ($S = 1$) and the spin of the porphyrin π -cation radical ($S' = \frac{1}{2}$):

The J and D values were independently determined with the WMOSS software. The shape of the spectra revealed to be, in our hands, very sensitive to the magnitude of J . The J and D parameters were successfully used to simulate a complementary PMC compound I spectrum recorded at 3 T and 40 K (Fig. S3). The J value determined for PMC compound I is close to that published for HRP compound I ($J = \sim -2.1$ cm^{-1} , $|J/D| = 0.08$) (Table 2) [55, 56]. PMC compound I exhibits an isomer shift $\delta_{\text{Fe}} = 0.12(2)$ mm s^{-1} and a positive quadrupole splitting $\Delta E_Q = 1.09(2)$ mm s^{-1} (pH 5.8). These parameters are typical for a low-spin Fe^{IV} ion ($S = 1$) in a heme [58]. They compare well with the Mössbauer parameters obtained for other compounds I such as HRP compound I ($\delta_{\text{Fe}} = 0.08$ mm s^{-1} and $\Delta E_Q = 1.25$ mm s^{-1} at pH 6.9) [56] (Table 2) or CPO compound I ($\delta_{\text{Fe}} = 0.15$ mm s^{-1} and $\Delta E_Q = 1.02$ mm s^{-1} at pH 3.4) [59].

High-field spectra of the *LpH II* form

The previous results show that, at low pH, it is possible to obtain a PMC compound II sample containing a large amount of the *LpH II* form with a low amount of native PMC and with PMC compound I as a contaminant. This prompted us to study such a sample by high-field Mössbauer spectroscopy, in order to get the spin-Hamiltonian parameters for this *LpH II* form. Figure 4 shows the Mössbauer spectra of a sample of PMC compound II at low pH (pH 5.3) at 4.2 K for three different magnetic fields applied parallel to the Mössbauer radiation (50 mT, 3 T and 7 T).

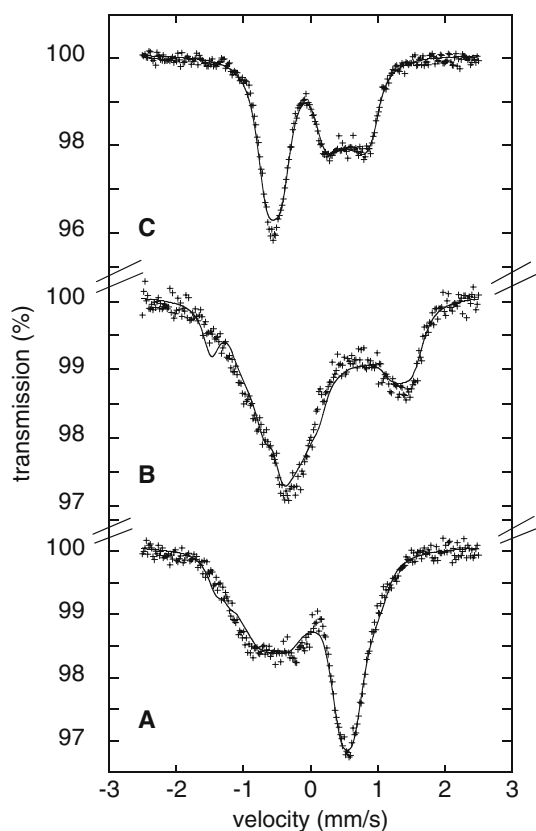


Fig. 3 Mössbauer spectra of compound I in ^{57}Fe catalase from *P. mirabilis*. Compound I (2.6 mM catalase heme) was obtained by addition of 14 mM peracetic acid, in 0.1 M Tris–maleate buffer, 8% glycerol (v/v), final pH 5.8, as described in “Materials and methods.” Spectra were recorded at 4.2 K in a magnetic field of (A) 50 mT and (B) 7.0 T and at 25 K in a magnetic field of 3.0 T (C), applied parallel to the γ -beam. The experimental spectra were fitted (solid curves) with the parameters set of Table 2

The 4.2 K Mössbauer spectra were fitted simultaneously, in the slow-relaxation limit, within the spin-Hamiltonian formalism, using a common set of parameters. The solid lines in Fig. 4 correspond to the best fit obtained with the parameters reported in Table 2. Fe^{III} ion from native PMC accounts for 30% of the total spectrum. Its contribution (Fig. 4, spectra b) was simulated with the Mössbauer and spin-Hamiltonian parameters obtained for the as-isolated enzyme (Table 2). A second component (Fig. 4, spectra c), accounting for 15% of the experimental spectrum, was simulated with the Mössbauer and spin-Hamiltonian parameters obtained for PMC compound I (Table 2). Finally, 55% of the experimental spectrum is accounted for by a third component with an integer electronic spin $S = 1$ (Fig. 4, spectra a) corresponding to the LpH II form. The high-field and high-temperature spectrum indicates, for the LpH II form (Fig. S4), a positive value for the largest component of the

electric field gradient tensor and a value of the asymmetry parameter η close to zero.

At 4.2 K, a strong field is needed to induce a noticeable magnetic splitting of the LpH II spectrum (3T, Fig. 4, part B, spectrum a). This is in agreement with an $M_s = 0$ ground state ($D > 0$, see Table 2) without significant mixing with the upper levels [$D = +21(1) \text{ cm}^{-1}$, see Table 2], which is responsible for small internal fields. At high field [7 T, Fig. 4, part C, spectrum a], a stronger magnetic splitting is observed. In contrast, the native PMC (Fig. 4, spectra b) shows a wide magnetically split hyperfine pattern, even at low magnetic field, which makes the separation between the LpH II and the native PMC contributions easy. The LpH II contribution was satisfactorily fitted with the following Mössbauer parameters: $\delta_{\text{Fe}} = 0.03(2) \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_{\text{O}} = +2.29(2) \text{ mm s}^{-1}$ with $\eta = 0.0$. Moreover, LpH II exhibits a large D parameter and a hyperfine coupling $[A]$ tensor which are comparable with those published for model complexes [60, 61]: (1) D located in the range $20\text{--}29 \text{ cm}^{-1}$, (2) two large principal values of the $[A]$ tensor (with $A_x/g_n\beta_n$ and $A_y/g_n\beta_n$ on the order of -20 T), and a small one (on the order of -5 T). This is in line with the recent results of Stone et al. [27], who assumed the same D , E/D , η parameters and $[A]/g_n\beta_n$ tensor for the $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ and the $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{--OH}$ species found in CPO compound II. The quadrupole splitting value is therefore discriminatory between $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ and the $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{--OH}$ ferryl protonated state. This was already suggested simultaneously by Horner et al. [26] and Behan and Green [19], from an analysis of low-field Mössbauer spectroscopy data.

Optical spectroscopy

For the PMC compound II samples at pH 7.9 and 6.2, optical spectra were recorded in dilute solutions, after Mössbauer spectroscopy measurements (Table 1). The optical spectra obtained are shown in Fig. 5.

For both pH values (7.9 for the HpH II form and 6.2 for the LpH II form), the classic α and β peaks of compound II are observed at 567 and 532 nm, respectively, [4, 22]; however, their relative intensities vary with pH, the height of the α band being similar to that of the β band at low pH (6.2), whereas it is clearly taller at higher pH (7.9). It can be observed that the relative intensities of the α and β peaks depend on the (protein) systems. In the optical spectra of compound II from CPO (with an axial cysteinyl ligand), the β band dominates [62]. Such is also the case for the dimethoxyiron(IV) porphyrin model compound [51]. In contrast, for peroxidase compound II (HRP-type, with an

Table 2 Mössbauer and spin-Hamiltonian parameters at 4.2 K for PMC compound I and the LpH II form in PMC compound II

	PMC I	HRP I	PMC II (LpH II)	PMC II (HpH II)	CPO II (oxo-H)
pH	5.8	6.9	5.3	8.3	–
Spin	1/2 ^b	1/2 ^b	1	1	1
D (cm ⁻¹)	+17.2(5)	+25.7	+21(1)	–	+23
E/D	0.0(1)	0	0.0(1)	–	0
g_x	2.0 ^a	2.25	2.21 ^c	–	2.1
g_y	2.0 ^a	2.25	2.21 ^c	–	2.1
g_z	2.0 ^a	1.98	2.0 ^c	–	2.0
$A_x/g_N\beta_n$ (T)	–18.9(3)	–17	–18.0(5)	–	–20
$A_y/g_N\beta_n$ (T)	–18.9(3)	–17	–18.0(5)	–	–20
$A_z/g_N\beta_n$ (T)	–5.9(4)	–6	–2.0(6)	–	–7
J (cm ⁻¹)	–5.4(2)	~–2.1	–	–	–
ΔE_Q (mm s ⁻¹)	+1.09(2)	+1.25	+2.29(2)	1.47(2)	+2.06(3)
η	0.0(1)	0.0	0.0(1)	–	0
δ_{Fe} (mm s ⁻¹)	0.12(2)	0.08	0.03(2)	0.07(2)	0.10(3)
FWHM (mm s ⁻¹)	0.30(1)	–	0.30(1)	0.30(1)	–
Reference	This work	[55, 56]	This work and [26]	This work and [26]	[27]

PMC I PMC compound I, PMC II PMC compound II, HRP I horseradish peroxidase compound I, CPO I chloroperoxidase compound I, FWHM full width at half maximum

^a Assumed value, kept fixed in the fitting procedure

^b Total spin value resulting from the antiferromagnetic coupling (spin-exchange Hamiltonian $-JS'S'$) between the spin of the ferryl unit ($S = 1$) and the spin of the porphyrin π -cation radical ($S' = 1/2$)

^c Calculated from the formulas $g_x = g_z + 2(E - D)/\lambda$, $g_y = g_z - 2(E + D)/\lambda$, $g_z = 2.0$ and $\lambda = -200$ cm⁻¹ [57]

axial histidine ligand), both α and β bands are roughly equivalent [63, 64]. Finally the α band dominates in compound II of catalases such as the bovine liver catalase [4] or PMC [22].

In the results presented for PMC, a variation of relative intensities of the α and β bands is observed within the same species; therefore we propose that a reduced α -band intensity (relative to that of the β band) might be the signature for the Fe–OH species, in agreement with the variation of LpH II and HpH II percentages deduced from Mössbauer spectroscopy results (see above). To check this hypothesis, we tentatively extracted the typical spectrum of each form by correcting the spectra for the contributions of the resting state, compound I and the respective percentages of the two compound II forms (see “Materials and methods”). The result is shown in the inset of Fig. 5, where the α band is clearly more intense in HpH II than in LpH II. In addition, the Soret bands of both forms do not exhibit changes in height and position.

We tentatively tried to link the α -band intensity variation observed in the optical spectrum of PMC compound II as a function of pH with our DFT electronic structure calculations. Since the time-dependent DFT is only implemented for closed-shell molecules in the ADF code [65], a qualitative analysis was attempted following a line of reasoning parallel to that developed for closed-shell systems [65]. It is known that the α -band intensity results from the lowest porphyrin π – π^* singlet transitions [66]. More precisely,

there are two top-filled molecular orbitals (MOs) of a_{1u} and a_{2u} symmetries and two lowest empty MOs of e_g symmetry (say, e_{g1} and e_{g2}). The α band results from a combination of the two electronic ($a_{1u} \rightarrow e_{g1}$) and ($a_{2u} \rightarrow e_{g2}$) transitions contributing with opposite signs. If the a_{1u} and a_{2u} MOs are degenerate, the two contributions cancel one another and the intensity of the α band is minimal. The α band gains intensity when the energies of the two transitions become increasingly unequal. From our DFT results on the protonated form (Fe–OH model 2), it is observed that the top-filled porphyrin MOs are quasi-degenerate (within 0.04 eV) for both up and down spin-orbitals. Depending on the spin, the resulting transition energies, only given for indicative purpose, are found to be between 1.99 eV (624 nm) and 2.04 eV (608 nm). However, for the basic form (Fe=O model 1) that degeneracy is lifted for both spin-orbitals (gap larger than 0.1 eV), with transitions between 1.93 eV (640 nm) and 2.07 eV (598 nm). Therefore an increase of the α -band intensity is expected upon going from LpH II (Fe–OH complex) to HpH II (Fe=O complex), as is actually observed (Fig. 5).

EXAFS spectroscopy

In order to get a structural insight of the iron–heme active site, in parallel to the Mössbauer spectroscopy investigations, we started an EXAFS characterization of PMC compound II. Indeed, no EXAFS studies have

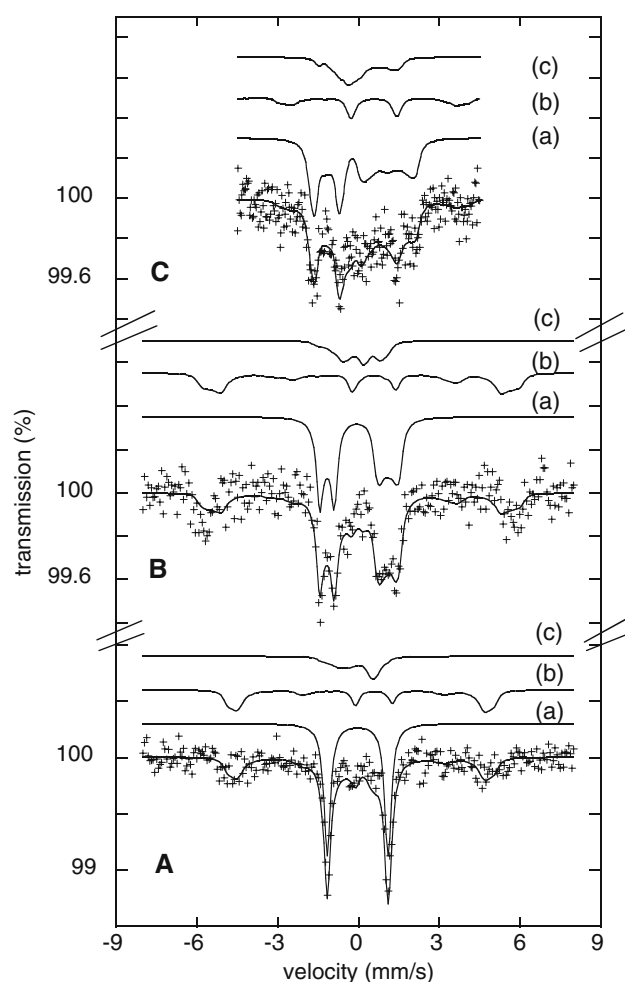


Fig. 4 Mössbauer spectra of compound II from PMC at low pH. The catalase compound II sample (1.1 mM final heme concentration) at pH 8.3 was progressively acidified by citric acid until a final pH of 5.3 as described in the “Materials and methods.” The experimental spectra taken at 4.2 K in a magnetic field of 50 mT (A), 3.0 T (B) and 7.0 T (C) applied parallel to the γ -beam were fitted (solid curves) with the parameter set of Table 2. The solid curves above the experimental spectra show the contribution of each iron site (a Fe^{IV} from LpH II, b Fe^{III} from native enzyme, c Fe^{IV} from compound I)

been done so far on catalase compound II and the only two X-ray diffraction studies on catalase compound II [24, 36] are discordant. The experimental EXAFS obtained for a sample containing PMC compound II at pH 8.0 compared with the theoretical curve associated with the best fit is reported in Fig. 6 (upper part).

The details of the n -body signals used in our study are also reported. These consist, for the first coordination shell, of three different two-body contributions, namely, $\gamma^2_{\text{Fe-Np}}$, $\gamma^2_{\text{Fe-OTyr}}$ and $\gamma^2_{\text{Fe-O}}$, associated, respectively, with the four nitrogen atoms from the heme, the oxygen atom from the tyrosine and the oxide ligand. For the second coordination shell we have

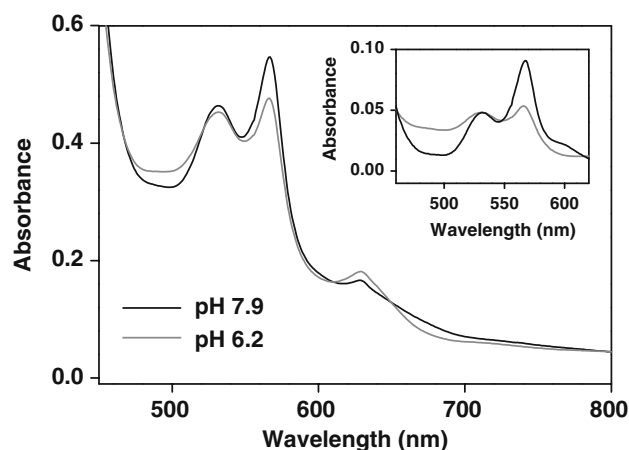
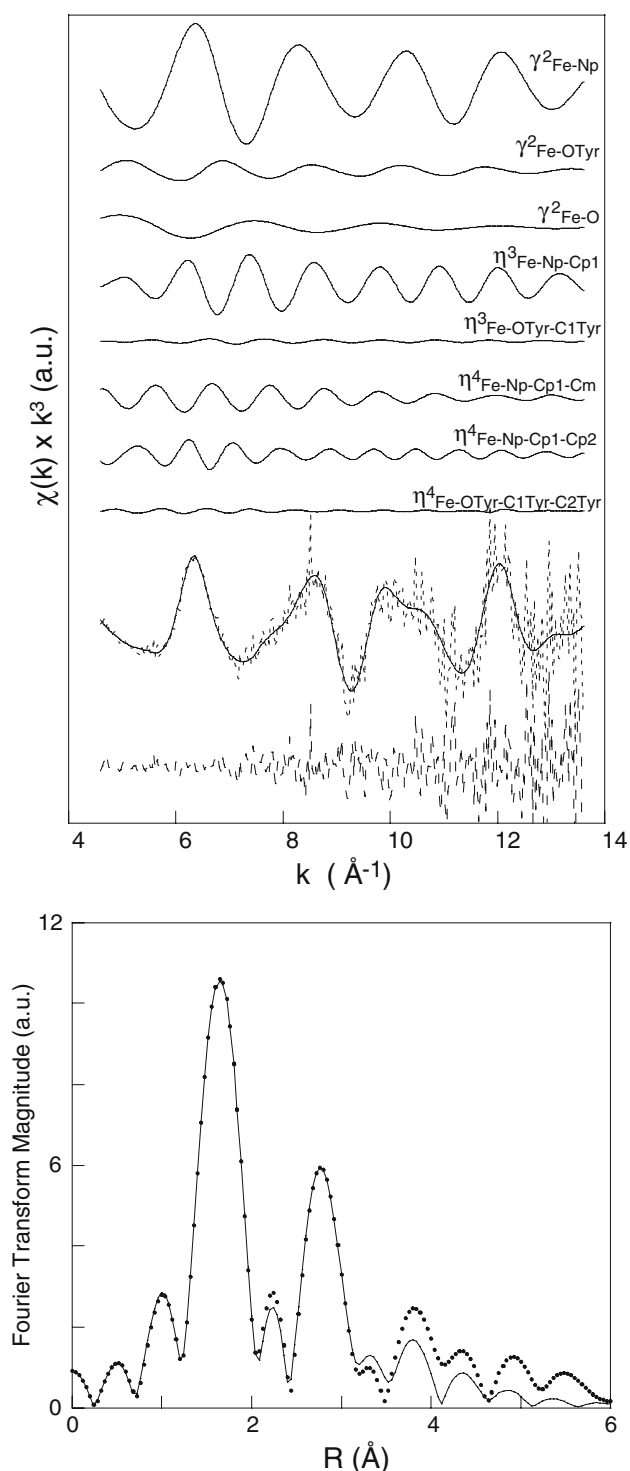


Fig. 5 Optical spectra of the PMC compound II samples at pH 7.9 and 6.2. The experimental absorption spectra were measured at 278 K in a 0.2-cm optical path quartz cuvette, after a ninefold dilution in distilled water. Black line spectrum of compound II at pH 7.9, gray line spectrum of compound II at pH 6.2. Inset: Spectra of HpH II (black line) and LpH II (gray line) obtained after correction for the contributions of the resting state and compound I (see “Materials and methods” and Fig. S1)

distinguished two different three-body contributions, $\eta^3_{\text{Fe-Np-Cp1}}$ and $\eta^3_{\text{Fe-OTyr-C1Tyr}}$, associated, respectively, with the four pairs of second-shell carbon atoms from the heme (C_1 and C_4) and with the second-shell carbon atom from the tyrosine (C_z). For the following coordination shells, we considered three different four-body signals, $\eta^4_{\text{Fe-Np-Cp1-Cm}}$, $\eta^4_{\text{Fe-Np-Cp1-Cp2}}$ and $\eta^4_{\text{Fe-OTyr-C1Tyr-C2Tyr}}$, associated with the four *meso* carbon atoms from the heme, the four pairs of third-shell carbon atoms from the heme (C_2 and C_3) and the two third-shell carbon atoms from the tyrosine (C_{E1} and C_{E2}).

As can be observed, the signal strongly depends on the contributions from the heme group (namely, the two-body signal associated with Fe–Np, the three-body signal associated with Fe–Cp1 and the two four-body signals associated, respectively, with Fe–Cpm and Fe–Cp2). Also the Fourier transforms of the experimental and theoretical curves are reported in Fig. 6 (lower part) as a check of the correctness of the data analysis. The results of the analysis for the metal–ligand bond distance and associated disorder are reported in Table 3 (fit 1).

In this best fit (fit 1), we lowered the multiplicity associated with the iron oxide signal from 1 to 0.75, in order to take into account the presence in the sample of approximately 25% of native PMC, for which, of course, no Fe=O contribution of a ferryl unit has to be considered. The values obtained for the structural parameters associated with the iron–heme ligand are in agreement with the crystallographic values and with



previous EXAFS investigations on other compounds II in hemoproteins such as HRP [14, 63, 67], myoglobin [68] or cytochrome *c* peroxidase [69]. For the iron oxide ligand, an average distance of 1.72 Å is obtained (Table 3, fit 1). Despite a large standard deviation associated with this distance, this value is in the high limit of what is expected for a double-bonded iron–oxo

Fig. 6 The experimental extended X-ray absorption fine structure of PMC compound II from *P. mirabilis*. ^{56}Fe PMC compound II (1.2 mM heme catalase) was obtained as explained in “Materials and methods” using final concentrations of 16 mM and 143 mM for peracetic acid and ascorbic acid, respectively, in 0.3 M Tris–maleate buffer, 16% (v/v) glycerol, final pH 8.0. *Top*: Experimental data (dashed curve) compared with the theoretical curve (solid curve), together with the details of the *n*-body signals used (solid curve) and the residual curve (spaced dashed curve). From *top to bottom* the following theoretical signals are shown: the Fe–Np, Fe–OTyr and Fe–O two-body contributions; the Fe–Np–Cp1 and Fe–OTyr–C1Tyr total three-body contributions; the Fe–Np–Cp1–Cm, Fe–Np–Cp1–Cp2 and Fe–OTyr–C1Tyr–C2Tyr total four-body contributions. *Bottom*: The Fourier transforms of the experimental curve (dotted curve) and of the total theoretical curve (solid curve)

species, i.e., 1.65 Å [12–14] and, on the other hand, it is also at the low limit of what is expected for a protonated iron–oxo bond, i.e., 1.81 Å. Furthermore, observing that an unrealistically high DW factor is associated with this parameter, i.e., 0.009 Å², one can possibly ascribe this result to a high geometric disorder due to the presence in the sample of different compound II states with different Fe–O distances (as observed in Mössbauer spectroscopy, see above). Indeed, considering that the optical visible spectra of EXAFS ^{56}Fe compound II samples were quite similar to those of Mössbauer spectroscopy ^{57}Fe compound II samples at the same pH (Fig. S5), one could also expect the same proportions of the two different compound II species in the case of the EXAFS sample.

Thus by separating the two possible iron–oxo contributions according to the proportions deduced from the Mössbauer spectra, i.e., 30% of the HpH II form and 44% of the LpH II form, we can obtain a new fit (Fig. S6) as good as the previous one, with average distances of 1.66 and 1.80 Å, respectively, and lower DW factors, i.e., 0.001 and 0.003 Å², respectively (Table 3, fit 2). Large standard deviations are still associated with the two distances, and the difference in the distances is close to the resolution limit [70] ($\Delta R = \pi/2k_{\text{max}} = 0.11$ Å). However, from the projection of the residual function in the plane of these two variables (Fig. S7), it is possible to observe that two separated minima are clearly present in connection with the two combinations of these values, meaning that these two distances are clearly distinguishable. Moreover, the axes of the elliptic internal contour curves are reasonably parallel to the main reference axes, meaning that these two distances are only moderately correlated. We therefore attribute the 1.66 Å value to the Fe=O bond length in HpH II and the 1.80 Å value to the Fe–O bond length in LpH II.

As for the tyrosinate residue, the fit leads to an average Fe–O(Tyr) bond length of 2.27 Å and a DW

Table 3 Results of the extended X-ray absorption fine structure analysis for PMC compound II at pH 8.0 when considering a single iron–oxo contribution (fit 1) or two distinct iron–oxo contributions (fit 2)

	Fe–N _{heme}			Fe–O _{Tyr}			Fe–O		
	N ^a	R ^b (Å)	σ_R^{2c} (Å ²)	N ^a	R ^b (Å)	σ_R^{2c} (Å ²)	N ^a	R ^b (Å)	σ_R^{2c} (Å ²)
Fit 1	4	1.98(2)	0.003	1	2.28(6)	0.006	0.75	1.72(7)	0.009
Fit 2	4	1.99(2)	0.003	1	2.27(7)	0.006	0.30	1.66(5)	0.001
							0.45	1.80(5)	0.003

The fit index (residual value) is, respectively $R = 4.31 \times 10^{-6}$ for fit 1 and $R = 4.09 \times 10^{-6}$ for fit 2, compared with a statistical expected value of $\{R\} = 3.33 \times 10^{-6}$

^a Coordination number or multiplicity (fixed)

^b Interatomic distances and in *parentheses* the associated statistical standard deviations

^c Bond variance, i.e., Debye–Waller factor. Empirical associated uncertainty is $\pm 20\%$

factor of 0.006 Å^2 for the iron–oxygen contribution and to small contributions for the following coordination shells (at the limit of the statistical relevance). These facts may indicate that, also for this ligand, different geometrical configurations are present in the sample. As a way to check what could cause such a distribution of the Fe–O(Tyr) bond lengths, we explored the possibility of the presence in the sample of a compound II system where the tyrosinate residue (rather than the oxoferryl group) becomes protonated. As expected, the Fe–O(Tyr) bond length is found by DFT to be very large (2.47 Å, Table S2). On the basis of recent studies of non-heme oxoiron(IV) complexes [71, 72], it is known that the quadrupole splitting can be sensitive to perturbations (i.e., chemical change) *trans* to the oxo ligand. Such is not the case here. We verified computationally that the quadrupole splitting does not vary significantly as a function of the Fe–O(Tyr) distance and, for that matter, as a function of the protonated/deprotonated state of the tyrosinate residue (Table S2). Still, the partial presence of a protonated tyrosinate residue could account for the large average Fe–O(Tyr) distance measured by EXAFS without basically altering our interpretation of the Mössbauer data. In any case, the successful fit of the EXAFS experimental data with two different iron oxide contributions, in agreement with the proportions deduced from the Mössbauer spectroscopy data and with the distances indicated above, strongly supports the hypothesis that the HpH II form is an Fe^{IV}=O complex while the LpH II form is an Fe^{IV}–OH complex.

Theoretical DFT results

In order to get some insight into the nature of the HpH II and LpH II species, it appeared important to quantify the effect of the protonation of a ferryl group on the structural and Mössbauer parameters. We approached this question by using DFT calculations.

DFT geometries

We evaluated by computational methods the quadrupole splitting ΔE_Q and the electron densities $\rho(\text{Fe})$ at the Fe nucleus for models 1–3 and variants. Models 1–3 are represented in Fig. 1. The structural and spectroscopic results are reported in Table 4.

Starting from the original results of Rovira and Fita's (Car-Parinello geometry-optimized model 1a), DFT reoptimization of HpH II model 1 leads to no significant structural changes (Table 4), with one exception: the Fe–O(Tyr) distance in HpH II is somewhat lengthened from Rovira and Fita's 2.12 to our 2.19 Å [12]. Rovira and Fita [12] noticed the weakness of the Fe–O(Tyr) bond in the catalase model ($-6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) relative to the Fe–N bond in the peroxidase model ($-31.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), a fact which might explain such a variation in the computed Fe–O(Tyr) distance (differential effect due to different DFT techniques). The structural parameters we obtained for the optimized model 2ter (without a cation) are very close to those published by Rydberg et al. (see Tables 2, 4 in [16]).

Concerning model 2, our optimized model is close to that of Rovira [13] in terms of both the Fe–O(H) and the Fe–O(Tyr) distances (1.79 and 1.99 Å vs. 1.77 and 2.03 Å, respectively). Without a cation (optimized model 2ter), the Fe–O(Tyr) distance is reduced to 1.87 Å (Table 4), as already observed elsewhere (see Tables 2, 4 in [16]).

For both models 1 and 2, the DFT-computed Fe–O distances are close to those determined by EXAFS: 1.65 Å (DFT model 1) versus 1.66 Å (EXAFS for HpH II), and 1.79 Å (DFT model 2) versus 1.80 Å (EXAFS for LpH II).

We added to model 1 an extra water molecule in two configurations in order to build, after reoptimization, models 3 and 3bis. The final (Fe=O)–H(O–H) bond length is 1.80–1.82 Å. If we compare the bonding

acidic pH. HRP compound II at acidic pH could contain a hydrogen-bonded $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}-\text{H}$ complex, undistinguishable by Mössbauer spectroscopy techniques from an $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ form. Unfortunately, no Mössbauer spectroscopy study of HRP compound II at acidic pH has been done yet. However, a resonance Raman study of HRP compound II isoenzymes B and C has shown a pH dependence of the $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ stretching frequency that shifts from 787 cm^{-1} at alkaline pH to 776 cm^{-1} at neutral or slightly acidic pH [53, 75]. This shift was attributed to the reversible formation of a hydrogen bond on the ferryl oxygen atom, with an associated pK_a of 8.5 in the case of HRP isoenzyme C. Two Raman modes were also observed for catalases. For the compound II of bovine liver catalase, the stretching frequencies were 786 cm^{-1} at basic pH and 775 cm^{-1} at acidic pH with a pK_a of 8 [54, 76]. In the case of PMC compound II, we observed the two stretching frequencies 787 cm^{-1} at pH 7.9 and 777 cm^{-1} at pH 6.2 (data not shown). Note that, in our experimental conditions, we did not identify any Raman signature related to the LpH II $\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{OH}$ complex.

In the case of CPO, a predominant protonated form of CPO compound II seems realistic at acidic and neutral and even slightly basic pH, as can be deduced from EXAFS measurements and DFT calculations [14]. The high proportion (70%) of the protonated form at pH 4.5 and 6.9, observed by Mössbauer spectroscopy in CPO compound II [27], is in agreement with this hypothesis. However, the absence of a reported resonance Raman signal attributable to a ferryl stretching in the $655\text{--}875\text{ cm}^{-1}$ region raises the question of resonance Raman identification of the $\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{OH}$ stretching mode [62]. Recently, Green [18] used the empirical formula of Badger's rule and the X-ray crystallographic Fe–O distances to predict a stretching frequency for the $\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{OH}$ bond near 563 cm^{-1} in the case of CPO compound II (Fe–O distance 1.82 \AA) and near 515 cm^{-1} in the case of catalase compound II (Fe–O distance 1.87 \AA) [19], although until now no such resonance Raman signal has been observed. Interestingly, in the case of cytochrome *c* oxidase, resonance Raman bands appear at 355 and 340 cm^{-1} at acidic pH (6.0) when this enzyme reacts with hydrogen peroxide [77]. This resonance Raman change was irreversible between pH 7.4 and 6.0 and correlated with a clear decrease of the α band (607 nm) at pH 6.0 in the UV–vis spectrum.

Some clues about the differences between peroxidases, catalases and CPOs can be deduced from the illuminating article of Rydberg et al. [16]. They presented a systematic investigation of how the axial ligand in heme proteins influences the energies of the

fully protonated and unprotonated forms of compound II and the one-electron reduced compound II, as shown in Fig. 7.

A careful analysis of the computed data (see Table 12 in [16]) extrapolated for a dielectric constant of $\epsilon = 4$ (see legend to Fig. 7) reveals the following general trends: (1) CPO compound II has the largest affinity for protonation (reaction $1 \rightarrow 2$ in Fig. 7), followed by HRP compound II and catalase compound II; (2) the fully protonated form of catalase II is the most oxidizing form (negative slope for reaction $2 \rightarrow 3$, Fig. 7), followed by HRP compound II and CPO compound II. It therefore appears that the protonation of CPO compound II is greatly favored, which compensates for a relatively difficult reduction. The protonation of HRP compound II is less favored, whereas the reduction of the related $\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{OH}$ form is enhanced, compared with CPO compound II. This suggests that the fully protonated form of HRP compound

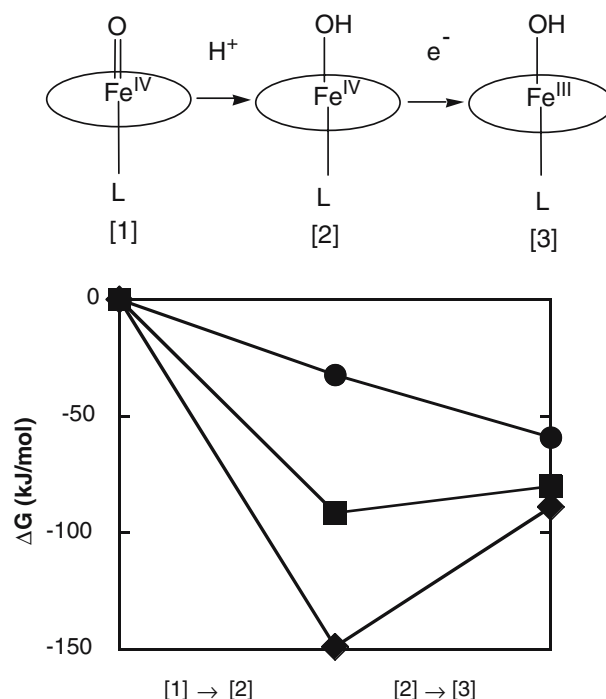


Fig. 7 The reaction involving compound II in the cycles of peroxidase (*L* is histidine plus aspartic acid, *squares*), chloroperoxidase (*L* is cysteine, *diamonds*) and catalase (*L* is tyrosine plus arginine, *circles*). Energies are given in kilojoules per mole. Both protonation ($[1] \rightarrow [2]$) and reduction ($[2] \rightarrow [3]$) energies are directly readable as slopes, starting from a common reference (0 kJ mol^{-1}). Estimations of ΔG values are given for an intermediate value of $\epsilon = 4$ (for proteins, $2 \leq \epsilon \leq 10$), based on the following crude equation: $\Delta G(\epsilon = 4) \approx \Delta G(\epsilon = 1) + [\Delta G(\epsilon = 80) - \Delta G(\epsilon = 1)] \times [(1-1/4)/(1-1/80)]$, where $\Delta G(\epsilon = 1)$ and $\Delta G(\epsilon = 80)$ refer to values of Rydberg et al. [16] in a vacuum ($\epsilon = 1$) and in water ($\epsilon = 80$), respectively

Table 4 Computed structural parameters and binding energies E_B , theoretical quadrupole splittings ΔE_Q and electron densities $\rho(\text{Fe})$ at the iron nucleus for models 1–4

Model	Form	Charge	Fe–O (Å)	Fe–O(Tyr) (Å)	E_B (eV)	$\rho(\text{Fe})$ (a.u.) ⁻³	ΔE_Q (mm s ⁻¹)
1a ^a		0	1.68	2.12	–641.094	26.4365	1.44
1		0	1.65	2.19	–641.148	26.4728	1.46
1bis	Fe ^{IV} =O	–1	1.65	2.19	–571.269	26.4285	1.39
1ter		–1	1.67	2.01	–571.425	26.3903	1.38
2	Fe ^{IV} –OH	+1	1.79	1.99	–640.147	26.4674	2.15
2bis		0	1.79	1.99	–573.179	26.4008	2.01
2ter		0	1.81	1.87	–573.271	26.4322	2.08
3	Fe ^{IV} =O	0	1.66	2.17	–655.504	26.5102	1.58
3bis	Hydrogen bond	0	1.66	2.18	–655.498	26.5188	1.60
4 ^b	O–Fe ^{IV} –O	0	1.84	1.84	–778.749	26.5324	2.19

^a Model a in Fig. 2 from [12]^b Fe(TMP)(O–CH₃)₂ (TMP is tetramesitylporphyrin) from [51]

energies of model 1, on the one hand (–641.148 eV), and that of an isolated and geometry-optimized water molecule, on the other hand (–14.084 eV), models 3 and 3bis gain approximately 6 kcal mol⁻¹, a reasonable estimate for a hydrogen-bonding energy (2–10 kcal mol⁻¹).

Model 4, which represents an optimized model of the Fe(TMP)(OCH₃)₂ complex, exhibits an Fe–O(CH₃) distance of 1.84 Å; the computed bond length of Conradie et al. [10] falls in the range (1.815–1.823 Å). This bond length is intermediate between the Fe–O(H) and Fe–O(Tyr) distances found for models 2 and 2ter (Table 4); therefore, one can consider that the two Fe–O(CH₃) bonds can roughly simulate both the Fe–O(H) and the Fe–O(Tyr) bonds of the fully protonated model 2.

Quadrupole splitting evaluation

Our computations for models 1 ($\Delta E_Q = 1.46$ mm s⁻¹) and 2 ($\Delta E_Q = 2.15$ mm s⁻¹) (Table 4) correctly reproduce the difference observed experimentally between the HpH II [$\Delta E_Q = 1.47(2)$ mm s⁻¹] and LpH II [$\Delta E_Q = 2.29(2)$ mm s⁻¹] forms (Table 2). As for the origin of this difference, we note that in model 1 (Fe^{IV}=O complex), the total (Mulliken) spin population of 2.0 is mainly located in the Fe=O bond (1.16 on Fe and 0.89 on O), as shown in Table S3. The two unpaired electrons of this $S = 1$ system correspond to the Fe(d_{xz}) and Fe(d_{yz}) orbitals in combination with the $\rho_{x/y}$ orbitals of the apical oxygen, as already stated by Rovira and Fita [12].

Upon protonation of the apical oxygen of the ferryl unit (model 2), the spin population is relocated on the iron d orbitals (1.52). It is known that univalent ligands are less able to delocalize spin populations away from the metal (see also Conradie et al. [10] and Silaghi-

Dumitrescu [17]) and little remains on the apical oxygen (down from 0.89 for HpH II to 0.25 for LpH II); some spin population appears on the proximal (phenolate) oxygen (0.08).

The variation of ΔE_Q from HpH II to LpH II comes mainly from the variation of the common d_{xz}/d_{yz} weight in the β spin (Table S3). Upon comparing models 1 and 2, we find that a more precise estimation based on the combined use of Eq. 2 and Table S3 shows that approximately one third of the ΔE_Q increase from model 1 to model 2 comes from the (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) set, and approximately two thirds comes from the (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) set. It is usually stated [73] that an increase by 0.25 of the d_{z^2} character of the σ filled bonding level would be sufficient to reproduce the experimental ΔE_Q value. Our present analysis seems to invalidate this view since the total d_{z^2} charge contribution does not vary. On the basis of correlations between quadrupole splittings, isomer shifts and zero-field splittings, Schulz et al. [56] already stated the fact that the framework of the crystal field model of Oosterhuis and Lang [57] is here inadequate.

Isomer shift evaluation

In order to evaluate isomer shifts, one usually needs to establish a correlation between experimental isomer shifts of chemically related systems (here a class of mononuclear and binuclear complexes containing formal Fe^{IV} ions), on the one hand, and computed iron electron densities, on the other hand [34]. A full treatment of this subject is, however, beyond the scope of the present paper. We alternatively computed electron densities for models 1–3 (and derived models: see Table 4). Schulz et al. [56] established and rationalized the existence of a correlation between experimental ΔE_Q and δ_{Fe} of the form $\delta_{\text{Fe}} \text{ (mm s}^{-1}\text{)} \approx 0.33 -$

0.18 ΔE_Q (mm s^{-1}) over five $S = 1$ ferryl states of various proteins and model complexes (Table S4). Without attempting to derive isomer shift values from our computed $\rho(\text{Fe})$ electronic densities, we still derived an equivalent linear correlation between computed ΔE_Q and $\rho(\text{Fe})$ values, δ_{Fe} and $\rho(\text{Fe})$ being proportional (Fig. S8).

Model complex for the $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OH}$ complex

The $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TMP})(\text{OCH}_3)_2$ complex was characterized by Mössbauer spectroscopy at low temperature ($\delta_{\text{Fe}} = -0.02 \text{ mm s}^{-1}$ and $\Delta E_Q = 2.12 \text{ mm s}^{-1}$ at 4.2 K) [51]. We can now consider that $\text{Fe}(\text{TMP})(\text{OCH}_3)_2$ is a valuable chemical model of an $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OH}$ complex with a proximal tyrosinate ligand, as (1) the computed quadrupole splitting value for model 4 (2.19 mm s^{-1}) is very close to the experimental value (2.12 mm s^{-1}) but is also close to that measured for LpH II (2.29 mm s^{-1}), (2) model 4 exhibits a repartition of the iron β spin population among the d_{xz} and d_{yz} atomic orbitals which is similar to that computed for model 2 (Table S3) and (3) model 4 is aligned in Fig. S8 with the other points used in the $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OH}$ correlation of the form $\Delta E_Q = f[\rho(\text{Fe})]$. The experimental and theoretical data on the dimethoxy iron–heme model further substantiate the claim that a high value of quadrupole splitting (ΔE_Q greater than 2.0 mm s^{-1}) is compatible with a single iron–oxygen bond ($\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OH}$), as in LpH II.

Discussion and conclusion

In this work on PMC, using Mössbauer spectroscopy, we were able to distinguish two forms of compound II, namely, HpH II and LpH II, present in a ratio of about 40:60, respectively, at high and intermediate pH. Upon acidification, HpH II disappears at the expense of LpH II and only the LpH II form remains at pH 5.3. The formation of LpH II is found to be irreversible, indicating that an important change has occurred. The Mössbauer parameters obtained for both forms are consistent with a low-spin ground state $S = 1$ Fe^{IV} complex. DFT calculations show unambiguously that the quadrupole splitting value could be the clear signature of the iron–oxygen bond in compound II, i.e., $\Delta E_Q < 1.6 \text{ mm s}^{-1}$ for a double $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ bond or, alternatively, a hydrogen-bonded $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}\cdots\text{H}$ ferryl group and $\Delta E_Q > 2.0 \text{ mm s}^{-1}$ for a single $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OH}$ bond [19, 26, 27]. Therefore, HpH II ($\Delta E_Q = 1.47 \text{ mm s}^{-1}$) is attributed to an $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ complex, whereas LpH II ($\Delta E_Q = 2.29 \text{ mm s}^{-1}$) is attributed to an $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OH}$ complex in agreement with the experimental ΔE_Q value

(2.19 mm s^{-1}) reported for a dimethoxy iron–heme complex and computed for the related model 4.

Subsequently, by studying a sample of compound II at high pH with EXAFS spectroscopy and starting from the proportions obtained with Mössbauer spectroscopy, we were able to analyze our data considering two different Fe–O contributions with bond lengths compatible with the DFT-computed distances. An Fe–O bond length of 1.66 \AA was obtained for the HpH II form ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$), in line with the distances computed for model 1 or variants ($1.65\text{--}1.67 \text{ \AA}$), and a bond length of 1.80 \AA was found for LpH II ($\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OH}$), in line with the distances calculated for model 2 or variants ($1.79\text{--}1.81 \text{ \AA}$) as well as for the dimethoxy model 4 (1.84 \AA), in agreement with other DFT calculations [12, 13]. This long distance is in harmony with the Fe–O bond of 1.87 \AA that was observed in the 1.96-\AA resolution X-ray structure of *Micrococcus lysodeikticus* catalase [36] (MLC) compound II at acidic pH (5.2), and with the distance of 1.82 \AA that was measured by EXAFS for CPO compound II [14]. However, for this last sample, a subsequent Mössbauer spectroscopy study detected, also for this case, the presence of two different compound II forms (30% of $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ vs. 70% of $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OH}$) [27]. Finally, with the help of the Mössbauer spectroscopy results, we were able to characterize the typical UV–vis spectra of the HpH II and LpH II forms in the range 400–800 nm, and to correlate them with our DFT calculations.

All these results strongly support our thesis that the LpH II form corresponds to a protonated ferryl PMC compound II form. This protonation could occur by the way of a nearby water molecule. Indeed, the crystal structures of PMC [24] and MLC [36] compounds II (at 2.7- and 1.96-\AA resolution, respectively) in acidic conditions (pH 6.2 and 5.2, respectively) show a water molecule that is close to the oxygen atom of the ferryl unit (at 2.5 and 3.2 \AA , respectively) and to the $\text{Ne}2$ of distal histidine (at 2.8 \AA in both cases). The important role of water molecules to modulate the reactivity has already been underlined in the case of catalase compound I [9, 25].

It now appears useful to analyze the situation for other analogous hemoproteins. In the case of HRP compound II [probably from HRP (B, C) isoform], a quadrupole splitting value of 1.61 mm s^{-1} was measured from Mössbauer spectroscopy, although the pH was not explicitly mentioned [74] but could be close to 7 [55]. This value strongly suggests that HRP compound II is not protonated in these conditions, as further confirmed by short Fe–O distances [$1.704(10) \text{ \AA}$] resulting from recent EXAFS data at pH 6 [14]. The next obvious question is to know what happens at more

II may be very transitory and only the $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}-\text{H}$ form of HRP compound II is observed. Combining both protonation and reduction, CPO and HRP end up with about the same ΔG .

Catalase compound II behaves differently from CPO compound II and HRP compound II, showing the poorest ability to perform protonation. Its observation in PMC might be due to peculiar experimental conditions such as local acidic conditions used to generate the extremely concentrated compound II solutions. Though catalase compound II is the most easily reduced compound II (reaction $2 \rightarrow 3$ in Fig. 7), it has the highest final ΔG value, indicative of a lower peroxidatic potentiality than for CPO compound II and HRP compound II, in line with the proper physiological functions of the three different enzymes. Indeed, it has been established that in peroxidases compound II reduction involves addition of a proton to the enzyme [64], whereas the alkaline compounds II are unreactive. PMC is one of the most active catalases on H_2O_2 [21], but is much less efficient as a peroxidase [78]. The difficulty to fully protonate PMC compound II may thus contribute to the high stability of PMC compound I [8, 24]. It would be interesting to investigate if other highly active catalases have the same behavior.

Acknowledgements N. Genand-Riondet (CEA/Saclay) is gratefully acknowledged for performing the high-field Mössbauer spectroscopy experiments and the European Synchrotron Radiation Facility is gratefully acknowledged for provision of synchrotron radiation. Tony Mattioli (CEA/Saclay) is thanked for resonance Raman measurements. We would like to thank Catherine Bougault (IBS, Grenoble) for helpful discussions and Elizabeth Hewat (IBS, Grenoble) for corrections of the English.

References

- Hauptmann N, Cadenas E (1997) In: Scandalios JG (eds) *Oxidative stress and the molecular biology of antioxidant defenses*. Cold Spring Harbor Laboratory Press, New York, pp 1–20
- Schriner SE, Linford NJ, Martin GM, Treuting P, Ogburn CE, Emond M, Coskun PE, Ladiges W, Wolf N, Van Remmen H, Wallace DC, Rabinovitch PS (2005) *Science* 308:1909–1911
- Jang BC, Paik JH, Kim SP, Shin DH, Song DK, Park JG, Suh MH, Park JW, Suh SI (2005) *Cell Signal* 17:625–633
- Nicholls P, Fita I, Loewen PC (2001) *Adv Inorg Biochem* 51:51–106
- Lardinois OM, Mestdagh MM, Rouxhet PG (1996) *Biochim Biophys Acta* 1295:222–238
- Lardinois OM (1995) *Free Radical Res* 22:251–274
- Kirkman HN, Rolfo M, Ferraris AM, Gaetani GF (1999) *J Biol Chem* 274:13908–13914
- Andreoletti P, Gambarelli S, Sainz G, Stojanoff V, White C, Desfonds G, Gagnon J, Gaillard J, Jouve HM (2001) *Biochemistry* 40:13734–13743
- Jones P (2001) *J Biol Chem* 276:13791–13796
- Conradie J, Swarts JC, Ghosh A (2004) *J Phys Chem B* 108:452–456
- Conradie J, Wasbotten I, Ghosh A (2006) *J Inorg Biochem* 100:502–506
- Rovira C, Fita I (2003) *J Phys Chem B* 107:5300–5305
- Rovira C (2005) *ChemPhysChem* 6:1820–1826
- Green MT, Dawson JH, Gray HB (2004) *Science* 304:1653–1656
- Hersleth HP, Ryde U, Rydberg P, Gorbitz CH, Andersson KK (2006) *J Inorg Biochem* 100:460–476
- Rydberg P, Sigfridsson E, Ryde U (2004) *J Biol Inorg Chem* 9:203–223
- Silaghi-Dumitrescu R (2004) *J Biol Inorg Chem* 9:471–476
- Green MT (2006) *J Am Chem Soc* 128:1902–1906
- Behan RK, Green MT (2006) *J Inorg Biochem* 100:448–459
- Terner J, Palaniappan V, Gold A, Weiss R, Fitzgerald MM, Sullivan AM, Hosten CM (2006) *J Inorg Biochem* 100:480–501
- Switala J, Loewen PC (2002) *Arch Biochem Biophys* 401:145–154
- Jouve HM, Beaumont F, Léger I, Foray J, Pelmont J (1989) *Biochem Cell Biol* 67:271–277
- Gouet P, Jouve HM, Dideberg O (1995) *J Mol Biol* 249:933–954
- Gouet P, Jouve HM, Williams PA, Andersson I, Andreoletti P, Nussaume L, Hajdu J (1996) *Nat Struct Biol* 3:951–956
- Andreoletti P, Pernoud A, Sainz G, Gouet P, Jouve HM (2003) *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* 59:2163–2168
- Horner O, Oddou J-L, Mouesca J-M, Jouve HM (2006) *J Inorg Biochem* 100:477–479
- Stone KL, Hoffart LM, Behan RK, Krebs C, Green MT (2006) *J Am Chem Soc* 128:6147–6153
- Sauret G, Jouve H, Pelmont J (1979) *Can J Microbiol* 25:312–320
- Jouve H, Sauret G, Laboure AM, Pelmont J (1979) *Can J Microbiol* 25:302–311
- Andreoletti P, Sainz G, Jaquinod M, Gagnon J, Jouve HM (2003) *Proteins* 50:261–271
- Rieske JS, Lipton SH, Baum H, Silman HI (1967) *J Biol Chem* 242:4888–4896
- Ivancich A, Jouve HM, Sartor B, Gaillard J (1997) *Biochemistry* 36:9356–9364
- Jeandey Ch, Horner O, Oddou J-L, Jeandey C (2003) *Meas Sci Technol* 14:629–632
- Horner O, Mouesca JM, Oddou JL, Jeandey C, Niviere V, Mattioli TA, Mathe C, Fontecave M, Maldivi P, Bonville P, Halfen JA, Latour JM (2004) *Biochemistry* 43:8815–8825
- Filipponi A, Di Cicco A (2000) *Task Q* 4:575–669
- Murshudov GN, Grebenko AI, Brannigan JA, Antson AA, Barynin VV, Dodson GG, Dauter Z, Wilson KS, Melik-Adamyan WR (2002) *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* 58:1972–1982
- Filipponi A, Di Cicco A, Natoli CR (1995) *Phys Rev B Condens Matter* 52:15122–15134
- Filipponi A, Di Cicco A (1995) *Phys Rev B Condens Matter* 52:15135–15149
- Borghi E, Solari PL (2005) *J Synchrotron Radiat* 12:102–110
- Borghi E, Solari PL, Beltramini M, Bubacco L, Di Muro P, Salvato B (2002) *Biophys J* 82:3254–3268
- Baerends EJ, Ellis DE, Ros P (1973) *Chem Phys* 2:41–45
- Baerends EJ, Ros P (1973) *Chem Phys* 2:52–59
- Baerends EJ, Ros P (1978) *Int J Quantum Chem Quantum Chem Symp* 12:169–190
- Bickelhaupt FM, Baerends EJ, Ravenek W (1990) *Inorg Chem* 29:350–354
- TeVelde G, Baerends EJ (1992) *J Comput Phys* 99:84–98

46. Ziegler T (1991) *Chem Rev* 91:651–667
47. Vosko SH, Wilk L, Nusair M (1980) *Can J Phys* 58:1200
48. Painter GS (1981) *Phys Rev B* 24:4264–4270
49. Becke AD (1988) *Phys Rev A* 38:3098–3100
50. Perdew JP (1986) *Phys Rev B* 33:8822–8824
51. Groves JT, Quinn RQ, Mc Murry TJ, Nakamura M, Lang G, Boso B (1985) *J Am Chem Soc* 107:354–360
52. Zimmermann R, Ritter G, Spiering H, Nagy D (1974) *J Phys C* 6:439–442
53. Sitter AJ, Reczek CM, Turner J (1985) *J Biol Chem* 260:7515–7522
54. Chuang WJ, Heldt J, Van Wart HE (1989) *J Biol Chem* 264:14209–14215
55. Schulz CE, Devaney PW, Winkler H, Debrunner PG, Doan N, Chiang R, Rutter R, Hager LP (1979) *FEBS Lett* 103:102–105
56. Schulz CE, Rutter R, Sage JT, Debrunner PG, Hager LP (1984) *Biochemistry* 23:4743–4754
57. Oosterhuis WT, Lang G (1973) *J Chem Phys* 58:4757–4765
58. Münck E (2000) In: Que LJr (ed) *Physical methods in bio-inorganic chemistry—spectroscopy and magnetism*. University Science Books, chap 6
59. Rutter R, Hager LP, Dhonau H, Hendrich M, Valentine M, Debrunner P (1984) *Biochemistry* 23:6809–6816
60. Leising RA, Brennan BA, Que L Jr, Fox BG, Münck E (1991) *J Am Chem Soc* 113:3988–3990
61. Rohde JU, In JH, Lim MH, Brennessel WW, Bukowski MR, Stubna A, Munck E, Nam W, Que L Jr (2003) *Science* 299:1037–1039
62. Egawa T, Proshlyakov DA, Miki H, Makino R, Ogura T, Kitagawa T, Ishimura Y (2001) *J Biol Inorg Chem* 6:46–54
63. Chang CS, Yamazaki I, Sinclair R, Khalid S, Powers L (1993) *Biochemistry* 32:923–928
64. Dunford HB (1999) *Heme peroxidases*. Wiley, New York
65. Rosa A, Ricciardi G, Baerends EJ, van Gisbergen SJA (2001) *J Phys Chem A* 105:3311–3327
66. Gouterman M (1978) In: Dolphin D (ed) *The porphyrins*, vol 3. Academic, New York, pp 1–165
67. Penner-Hahn JE, Eble KS, McMurry TJ, Renner M, Balch AL, Groves JT, Dawson JH, Hodgson KO (1986) *J Am Chem Soc* 108:7819–7825
68. Chance M, Powers L, Kumar C, Chance B (1986) *Biochemistry* 25:1259–1265
69. Chance M, Powers L, Poulos T, Chance B (1986) *Biochemistry* 25:1266–1270
70. Stern EA (2001) *J Synchrotron Radiat* 8:49–54
71. Sastri CV, Park MJ, Ohta T, Jackson TA, Stubna A, Seo MS, Lee J, Kim J, Kitagawa T, Munck E, Que L Jr, Nam W (2005) *J Am Chem Soc* 127:12494–12495
72. Bukowski MR, Koehntop KD, Stubna A, Bominaar EL, Halfen JA, Munck E, Nam W, Que L Jr (2005) *Science* 310:1000–1002
73. Lang G, Spartalian K, Yonetani T (1976) *Biochim Biophys Acta* 451:250–258
74. Schulz CE, Chiang R, Debrunner PG (1979) *J Phys* 40:C2 534–C2 536
75. Hashimoto S, Tatsuno Y, Kitagawa T (1986) *Proc Natl Acad Sci USA* 83:2417–2421
76. Ivancich A, Mattioli TA, Un S (1999) *J Am Chem Soc* 121:5743–5753
77. Proshlyakov DA, Ogura T, Shinzawa-Itoh K, Yoshikawa S, Kitagawa T (1996) *Biochemistry* 35:8580–8586
78. Jouve HM, Tessier S, Pelmont J (1983) *Can J Biochem Cell Biol* 61:8–14

Chapitre VI

Spectroscopie RPE et Modélisation DFT

CHAPITRE VI

Spectroscopie RPE et Modélisation DFT

Lors d'un précédent chapitre, nous nous sommes intéressée à la description de deux méthodes spectroscopiques permettant chacune de caractériser les systèmes magnétiques : il s'agissait de la technique Mössbauer et de la technique de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). La précédente section a été dédiée à la présentation de l'ensemble des corrélations calculs-expériences que nous avons été en mesure d'établir pour ce qui concerne la modélisation théorique des paramètres spectroscopiques Mössbauer de différents types de composés allant du simple complexe inorganique au système biologique réel. Intéressons-nous dès à présent à la technique de Résonance Paramagnétique Electronique et à la modélisation de l'un de ses paramètres caractéristiques : le tenseur \tilde{g} .

Dans un premier temps, nous allons présenter le système de référence ayant fait l'objet de cette étude, à savoir le centre fer-soufre et nous introduirons les différentes familles de protéines qui contiennent des sites actifs de type [2Fe-2S]. Par la suite, nous détaillerons les différents modèles et études ayant servi de base au travail qui est présenté dans cette section. Dans un second temps, nous présenterons quelques-uns des résultats que nous avons obtenus lors de la mise en place de corrélations magnéto-structurales pour une famille particulière de protéines fer-soufre. Ceci nous donnera alors la possibilité d'introduire la méthodologie générale utilisée pour le calcul du tenseur \tilde{g} et les développements théoriques que nous avons pu y apporter.

Enfin, dans un dernier temps, nous nous emploierons à appliquer cette méthodologie pour la mise en place des corrélations calculs-expériences et ce, pour un ensemble varié de centres fer-soufre se distinguant les uns des autres par leurs valeurs moyennes de tenseurs \tilde{g} . Il est à noter que l'ensemble des résultats obtenus lors de cette dernière étude ont fait l'objet d'une publication soumise au journal *Inorganic Chemistry*.

VI. 1. Le système biologique : la Protéine Fer-Soufre

Les protéines fer-soufre sont des protéines à fer ayant au moins un atome de fer non-héminique dont la coordination est partiellement assurée par des atomes de soufre. L'ensemble ainsi obtenu constitue un centre fer-soufre. Selon la nature même de leurs groupements prothétiques - groupe ou ligand fixant le métal et pouvant être enlevé (intact) de la protéine, il est possible de distinguer deux classes de protéines fer-soufre :

- Celle des protéines fer-soufre dites simples et dont les groupements prothétiques sont composés uniquement d'agrégats d'atomes de fer et soufre.
- Celle des protéines fer-soufre dites complexes et dont les groupements prothétiques ne renferment pas que des atomes de fer ou de soufre et peuvent contenir d'autres atomes métalliques tels que le nickel, le molybdène, etc.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux protéines fer-soufre de la première catégorie et plus précisément à celles contenant des centres [Fe-S] et [2Fe-2S].

VI.1.1. Introduction générale : les centres [Fe-S] et [2Fe-2S]

VI.1.1.i Structures et Classification

Dans leur ensemble, les centres fer-soufre admettent une très grande variété structurale [1-3] et la figure 6.1 présente les motifs structuraux et états d'oxydation formels qui sont communément admis pour les clusters monomériques et dimériques suivants :

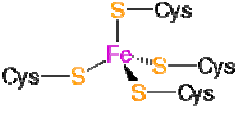
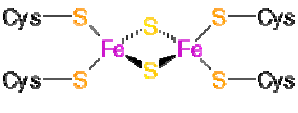
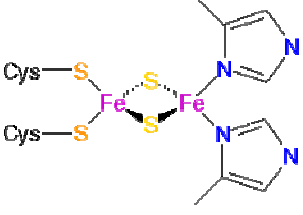
Motif structural	Degré d'oxydation formel
(a) 	Oxydé : $[\text{Fe}(\text{Cys})_4]^{2-}$ Réduit : $[\text{Fe}(\text{Cys})_4]^{1-}$
(b) 	Oxydé : $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^{2+}$ Réduit : $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^{1+}$
(c) 	Oxydé : $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^{2+}$ Réduit : $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^{1+}$

Figure 6.1 : Description des centres [Fe-S] (a) et [2Fe-2S] (b,c)

Ces clusters fer-soufre comportent un groupement prosthétique constitué d'un atome de fer ou d'un agrégat d'atomes de fer et de soufre. Le groupement prosthétique est généralement lié à l'apoprotéine par des résidus cystéinyles (groupement soufré) ou histidinyles (groupement azoté); ces derniers étant schématisés en figure 6.2. Les atomes de fer se trouvent dans des environnements pseudotétraédriques et les anions μ_{2-} ou μ_{3-} S^{2-} sont pontants dans les centres [2Fe-2S] et ce, par opposition avec les atomes de soufre cystéinyles.

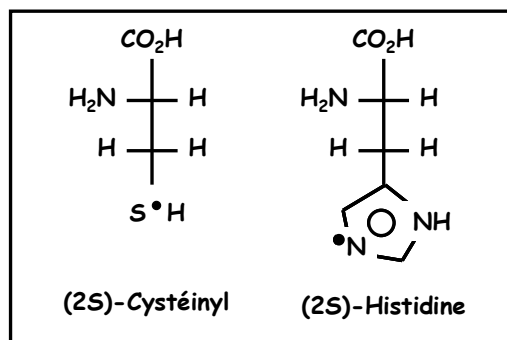


Figure 6.2 : Description des résidus cystéinyle et histidinyles

Le cluster (a) de la figure 6.1 est un cluster mononucléaire de Rubrédoxine. Il s'agit du modèle le plus simple de centre fer-soufre formé d'un unique atome de fer coordonné de manière pseudotétraédrique par quatre résidus cystéinyles [4,5]. Ce centre existe dans deux états d'oxydo-réduction : Fe^{3+} ou Fe^{2+} et admet une configuration de type haut spin avec $S = 5/2$ ou $S = 2$. Dans les deux cas, l'entité sera paramagnétique et donc détectable par spectroscopie RPE. Le cluster (b) de la figure 6.1 est un cluster dinucléaire de type Ferrédoxine. Le modèle le plus simple de ce type est un agrégat formé de deux atomes de fer pontés par deux soufres inorganiques de structure quasi planaire [6,7]. La coordination des deux atomes de fer est pseudotétraédrique et complétée par quatre ligands cystéinyles. On peut considérer le centre $[\text{2Fe-2S}]$ et les quatre ligands soufrés comme un assemblage de deux centres à un atome de fer ayant deux soufres inorganiques en commun. Le centre fer-soufre dinucléaire présente trois états d'oxydo-réduction possibles : à l'état oxydé, les deux ions ferriques forment l'agrégat $[\text{2Fe-2S}]^{2-}$ et à l'état réduit, soit un ion ferrique est associé à un ion ferreux pour former l'entité $[\text{2Fe-2S}]^{3-}$ soit deux ions ferreux forment l'agrégat $[\text{2Fe-2S}]^{4-}$. Les deux atomes de fer de ces centres admettent une configuration haut spin avec $S(\text{Fe}^{3+}) = 5/2$ pour l'ion ferrique et $S(\text{Fe}^{2+}) = 2$ pour l'ion ferreux. Ces deux ions sont couplés antiferromagnétiquement entre eux tel que le spin total de l'agrégat est $S = 0$ pour le centre fer-soufre à l'état oxydé et $S = 1/2$ pour le centre fer-soufre à l'état réduit [8,9]. Dans le premier cas, l'entité obtenue sera diamagnétique tandis qu'elle sera paramagnétique dans le second cas. Le cluster (c) de la figure 6.1 est un cluster dinucléaire de type Rieske présentant le même type de propriétés structurale que le cluster (b). Il diffère de ce dernier par son type de coordination qui est mixte : un des deux atomes de fer est environné par deux ligands cystéinyles tandis que l'autre est environné de deux ligands histidinyles.

VI.1.1.ii Rôle et Fonction

La fonction d'accepteur et de donneur d'électrons est le rôle du centre fer-soufre lorsque la protéine considérée intervient dans les systèmes de transfert électronique : le plus souvent, le cluster fer-soufre cède ou capte un électron grâce à ses propriétés oxydo-réductrices [10]. Cette activité concerne la majorité des centres à agrégats fer-soufre dont la coordination est entièrement cystéinyle. C'est la seule activité connue pour les clusters de type Rubredoxines et c'est également ce qui permet aux Ferrédoxines d'exercer leurs propriétés de transporteurs d'électrons [11,12]. Les propriétés rédox de ces systèmes sont en fait une caractéristique commune à tous les centres fer-soufre où les atomes de fer présents peuvent évoluer réversiblement entre les états Fe^{2+} et Fe^{3+} : $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ce qui autorise un certain nombre d'états rédox pour les différents clusters fer-soufre. Pour un centre donné, les différents états d'oxydation possibles dépendent de l'environnement protéique qui va définir en grande partie les valeurs des potentiels standards des couples rédox obtenus. Les centres fer-soufre couvrent une plage de potentiels rédox très importante (jusqu'à un volt, des exemples précis de ces valeurs seront donnés par la suite). Pour un type d'agrégat fer-soufre associé à un couple rédox donné, un changement de la nature chimique du ligand du centre peut entraîner une modification drastique des propriétés rédox. C'est notamment le cas des clusters $[\text{2Fe-2S}]$ à coordination entièrement cystéinyle ou à coordination mixte cystéinyle/histidinyle : on constate que les clusters du second type possèdent des potentiels rédox supérieurs à ceux du premier type. Les différences de nature chimique des ligands environnant les centres fer-soufre peuvent également être à l'origine de modifications de leurs propriétés magnétiques ce que reflètera - entre autres - le tenseur \tilde{g} de ces systèmes; nous reviendrons ultérieurement sur ce point qui constitue le pivot de la présente étude.

VI.1.2. Les différentes familles de protéines à centres [Fe-S]

VI.1.2.i Les Rubrédoxines

Il s'agit de la classe de protéines de faible poids moléculaire contenant des centres [Fe-S] et que l'on rencontre au sein des archées et des bactéries intervenant dans le métabolisme du soufre [13]. Les rubrédoxines sont souvent classées dans la catégorie des protéines fer-soufre bien que, contrairement à ces dernières, elles ne contiennent pas d'atomes de soufre inorganique. Ces systèmes prennent part à des processus de transfert électronique dans les systèmes biologiques et leur potentiel d'oxydo-réduction peut varier entre -50 mV et +50 mV. Plusieurs structures de rubrédoxines sont actuellement connues grâce aux données cristallographiques issues des expériences de diffraction aux rayons X et ce, pour des résolutions allant de 2.5 à 0.7 Å. Certaines de ces structures ayant pu être obtenues à l'état réduit. Nous avons reporté en figure 6.3 la rubrédoxine possédant la meilleure résolution cristallographique : il s'agit de la rubrédoxine à centre [Fe-S] issue de la bactérie *Clostridium pasteurianum* (PDB : 1FHM, résolution : 1.50 Å) [14].

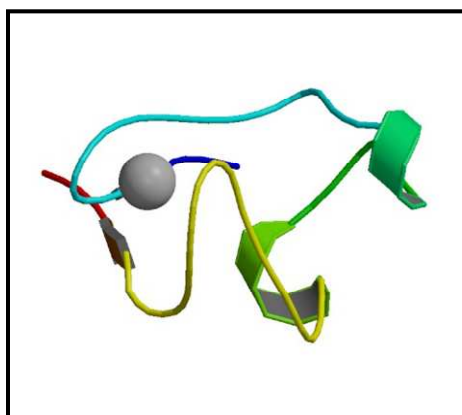


Figure 6.3 : Structure cristallographique de la rubrédoxine à centre [Fe-S] issue de la bactérie *Clostridium pasteurianum*

VI.1.2.ii Les autres familles : Desulforédoxine et Rubrérythrine

- La rubrérythrine est un complexe de protéines présent dans les bactéries réductrices d'ions sulfates. La structure en trois dimensions de la rubrérythrine issue de la bactérie *Desulfovibrio vulgaris* a été résolue. Elle se présente sous la forme d'un tétramère contenant un domaine N-terminal liant un complexe dimérique de fer coordonné de façon octaédrique et un domaine C-terminal liant le centre [Fe-S] de même nature que celui rencontré dans les rubrédoxines [15]. Leur rôle physiologique n'a pas été identifié.
- La désulforédoxine est une protéine de faible poids moléculaire contenant du fer. On la rencontre dans les bactéries et elle est très probablement impliquée dans des processus de transfert électronique [16]. Elle contient un centre fer-soufre au sein duquel l'atome de fer admet un environnement de type tétraèdre distordu. La désulfoferrodoxine est, quant à elle, une fusion de protéines contenant un domaine N-terminal de même nature que celui rencontré dans la désulforédoxine [17].

VI.1.3. Les différentes familles de protéines à centres [2Fe-2S]

VI.1.3.i Les Ferrédoxines

Ces systèmes sont de petites protéines acides qui sont omniprésentes au sein des systèmes biologiques à fonction rédox. Elles peuvent aussi bien contenir des centres [4Fe-4S] que des centres [3Fe-4S] ou [2Fe-2S]. Les ferrédoxines à centre [2Fe-2S] sont présentes au sein des trois domaines du vivant - bactéries, archées et eucaryotes - et jouent un rôle fondamental dans de nombreuses réactions métaboliques pour les processus de transfert électroniques à bas potentiel rédox entre divers partenaires [18]. Elles ont en commun quatre résidus cystéinyles qui coordinent le centre [2Fe-2S] mais peuvent admettre des séquences d'acides aminés très différentes selon le type de processus biologique dans lequel elles sont impliquées [19].

Il est ainsi possible, sur la simple base de leurs structures et fonctions respectives de regrouper les ferrédoxines à centres [2Fe-2S] en trois classes distinctes : le type plante, le type vertébré/bactérien et le type thioredoxine.

- **Type Plante**

Le terme "type plante" ou "type chloroplaste" associé à cette catégorie de ferrédoxines renvoie au fait que ces systèmes ont initialement été découverts dans les membranes de chloroplastes. Le site actif associé à ces protéines est un centre [2Fe-2S] au sein duquel les ions métalliques sont coordonnés tétraédriquement par des atomes de soufre inorganique et par quatre atomes de soufre ligands issus de résidus cystéinyles [20].

Dans les chloroplastes, ces ferrédoxines ont une fonction de médiateur d'électrons dans la chaîne de transport électronique photosynthétique. Elles peuvent également jouer le rôle de donneur d'électrons pour diverses protéines cellulaires telles que la glutamate synthétase [21], la nitrate réductase [22] ou la sulfite réductase [23]. Au sein de systèmes hydroxylants de type dioxygénase bactérienne, elles servent d'intermédiaire pour le transfert d'électrons entre la flavoprotéine réductase et l'oxygénase comme le montre la figure 6.4.

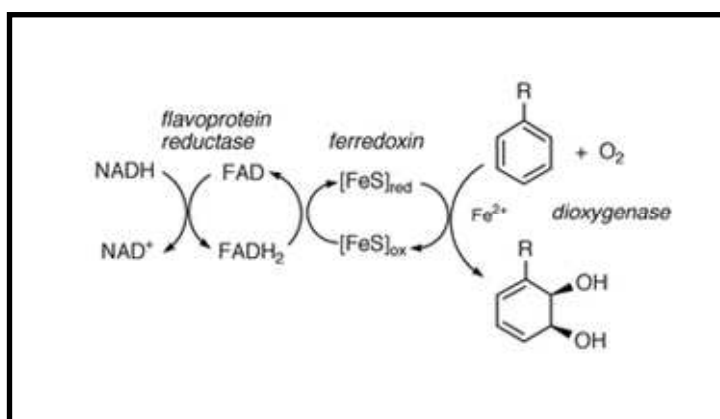


Figure 6.4 : Mécanisme réactionnel impliquant une ferrédoxine type plante

De nombreuses structures de ferrédoxines de type plante sont aujourd'hui connues grâce aux données cristallographiques issues des expériences de diffraction aux rayons X et ce, pour des résolutions allant de 2.5 à 1.3 Å. Cependant, à ce jour, une seule de ces structures a pu être obtenue à l'état réduit : il s'agit de la ferrédoxine à centre [2Fe-2S] issue de la bactérie *Anabaena* (PDB : 1CZP, résolution : 1.30 Å) [24]. Une représentation en trois dimensions de cette structure est présentée en figure 6.5. On constate que cette protéine a été cristallisée sous la forme de deux monomère constituant une unité asymétrique. Les centres [2Fe-2S] présents au sein de la structure sont situés à proximité de la surface de la protéine ce qui leur confère une accessibilité au solvant.

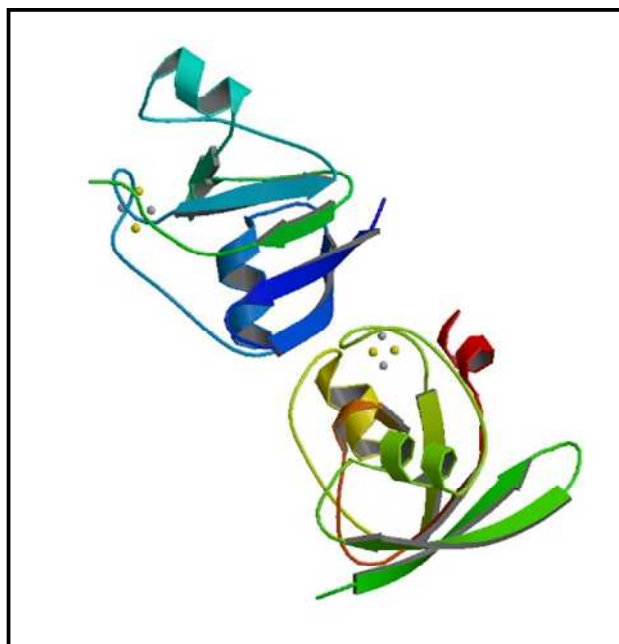


Figure 6.5 : Structure cristallographique de la ferrédoxine à centre [2Fe-2S] issue de la bactérie *Anabaena*

- **Type Bactérien/Vertébré**

Cette classe regroupe les adrédoxines, les putidarédoxines et les terprédoxines qui se comportent comme des simples transporteurs d'électrons. Ce sont des protéines solubles contenant des centres [2Fe-2S], la structure chimique de ces derniers étant équivalente à celle des clusters fer-soufre issus des férredoxines de type plante. L'adrénodoxine de source animale représente le type vertébré, la putidarédoxine, issue de *Pseudomonas putida*, représente de type bactérien et ce sont toutes deux des ferredoxines impliquées dans les systèmes de type hydroxylase [19].

Au sein de la monooxygénase, système mitochondrial, l'adrénodoxine joue le rôle de transfert d'électrons entre le système {adrénodoxine réductase : NADPH} (voir figure 6.6) et les enzymes du cytochrome P450 impliquées, entre autres, dans la synthèse des hormones de type stéroïdes [25,26]. Dans bactéries, la putidarédoxine et la terprédoxine servent de transporteur d'électrons entre le système {férredoxine réductase : NADPH} et le cytochrome P450 qui va, par la suite, hydroxyler le camphre afin de produire une source de carbone pour la croissance bactérienne [27,28].

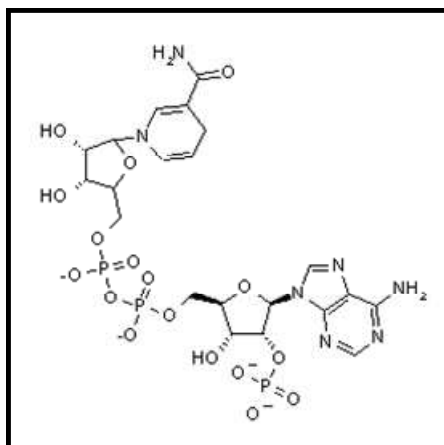


Figure 6.6 : Structure de la Nicotidamine Adénine Dinucléotide Phosphate (H)

Plusieurs structures de ferrédoxines de type bactérien/vertébré sont accessibles grâce aux données cristallographiques issues des expériences de diffraction aux rayons X et ce, pour des résolutions allant de 2.4 à 1.5 Å pour les adrénodoxines et de 2.60 à 1.45 Å pour les putidarédoxines. Actuellement, une seule de ces structures a pu être obtenue à l'état réduit : il s'agit de la putidarédoxine à centre [2Fe-2S] issue de la bactérie *Pseudomonas putida* (PDB : 1XLQ, résolution : 1.45 Å) [29]. Une représentation en trois dimensions de cette structure est donnée en figure 6.7. On constate que cette protéine a été cristallisée sous la forme de deux monomères constituant une unité asymétrique. Les centres [2Fe-2S] présents au sein de la structure sont situés aux abords de la surface de la protéine ce qui suggère un accès simplifié pour le solvant.

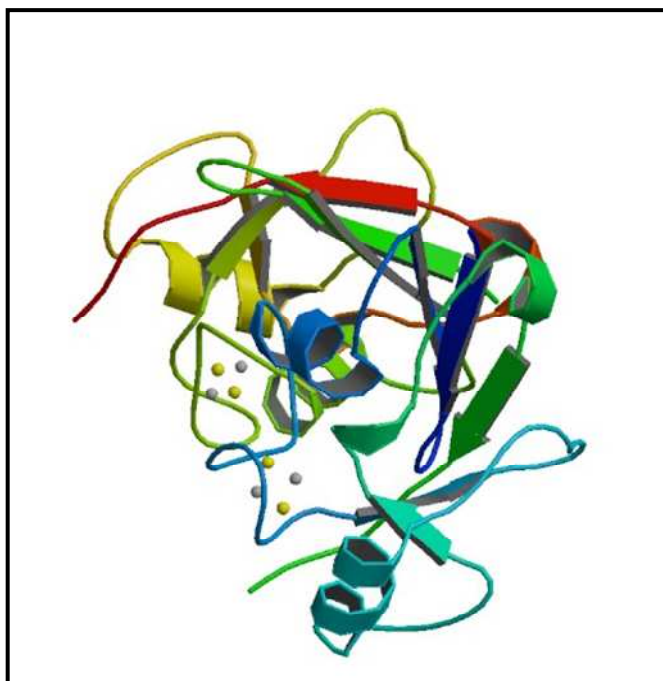


Figure 6.7 : Structure cristallographique de la putidarédoxine à centre [2Fe-2S] issue de la bactérie *Pseudomonas putida*

- **Type Thioredoxine**

Cette catégorie de férredoxines à centres $[2\text{Fe-2S}]$ a été découverte très récemment. L'existence d'une troisième classe de férredoxines a été suggérée par la définition de la structure primaire de la protéine issue de *Clostridium pasteurianum* [30,31] et a été confirmée grâce à la résolution de la structure cristallographique de la protéine analogue *Aquifex aeolicus*. D'un point de vue analogie de séquence, il n'existe a priori pas de lien direct entre les férredoxines de type thiorédoxine et celles de type plante ou vertébré/bactérien bien que les tailles respectives de ces protéines soient assez comparables et qu'elles contiennent toutes des clusters $[2\text{Fe-2S}]$ de même nature chimique [32].

Le terme "type thiorédoxine" renvoie au simple fait que les protéines issues des systèmes bactériens précités possèdent une structure et un repliement analogue à ceux des thiorédoxines [32]. Ces dernières sont de petites protéines présentes dans de nombreux organismes et qui se trouvent être essentielles pour la vie des mammifères. Elles possèdent un pont disulfide qui est réduit dans les chloroplastes via un processus de transfert électronique activé par la lumière [33,34]. Elles se comportent donc comme des antioxydants et facilitent ainsi la réduction d'autres protéines par le biais d'un échange entre les groupements thiols de résidus cystéines et leur pont disulfide.

Les possibles fonctions des férredoxines issues de cette dernière classe demeurent encore peu connues. Il a cependant été reporté que la thiorédoxine issue de *C. pasteurianum* se trouvait en quantité abondante dans les cellules fixant le N_2 telles que celles produisant de l'ammoniac. Cependant, les thiorédoxines ne semblent pas directement impliquées dans les réactions de fixation du N_2 ; elles joueraient un rôle plus général dans le cycle de production de ce gaz. Plus récemment, l'interaction entre cette même thiorédoxine et la composante MoFe de la nitrogénase a pu être démontrée. Une possible activité de régulation a été envisagée tout comme une éventuelle fonction de médiateur électronique bien qu'il n'y ait, à ce jour, pas de confirmations expérimentales à ces deux hypothèses [35].

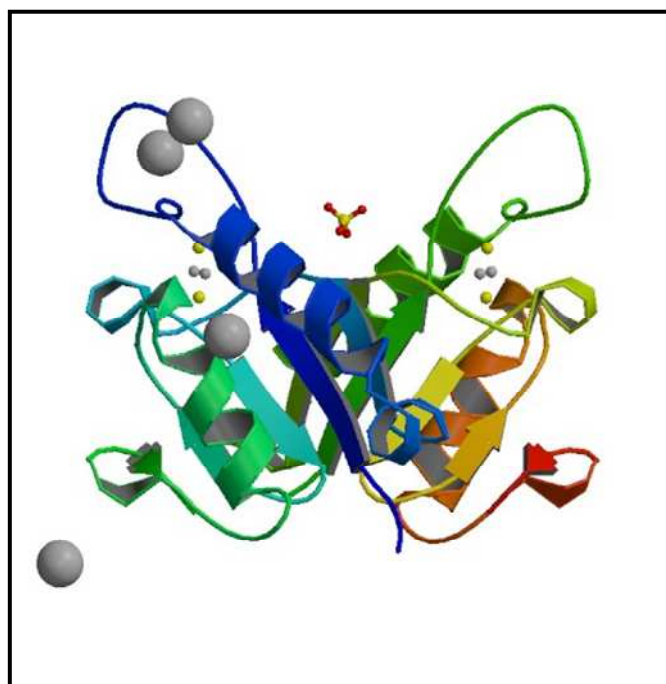


Figure 6.8 : Structure cristallographique de la la ferrédoxine à centre $[2\text{Fe-2S}]$ issue de la bactérie *Aquifex aeolicus*

Plusieurs structures de protéines thiorédoxine sont accessibles grâce aux données cristallographiques issues des expériences de diffraction aux rayons X et ce, pour des résolutions allant de 3.4 à 1.5 Å. Il existe également des structures cristallographiques de ferrédoxines de type thiorédoxine mais aucune de celles-ci n'a pu être obtenue à l'état réduit. Actuellement, une structure dans l'état oxydé a pu être établie pour la ferrédoxine à centre [2Fe-2S] issue de la bactérie *Aquifex aeolicus* (PDB : 1M2A, résolution : 1.5 Å) [32]. La figure 6.8 fournit la représentation en trois dimensions de cette protéine : on constate que celle-ci a été cristallisée sous la forme d'un homodimère et que les centres [2Fe-2S] présents au sein de la structure sont localisés à proximité de la surface et donc accessibles au solvant.

VI.1.3.ii Les Xanthine Oxydases

Les enzymes de la famille des Xanthine Oxydases contiennent un cofacteur à molybdène (Moco) et des clusters [2Fe-2S] environnés de quatre résidus cystéinyles. Elles catalysent l'hydroxylation oxydative d'une large gamme de composés aromatiques hétérocycliques (notés X) et d'aldéhydes (notés ROH) dans des réactions impliquant le clivage d'une liaison C-H [36]. Parmi ces différentes enzymes, nous trouvons notamment les xanthines oxydases, les xanthines déshydrogénases et les aldéhydes oxydoréductases dont les activités catalytiques peuvent être décrites comme suit :

- Xanthines Oxydases : $\text{XH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{X=O} + \text{H}_2\text{O}_2$
- Xanthines Déshydrogénases : $\text{XH} + \text{H}_2\text{O} + \text{NADH} \rightarrow \text{X=O} + \text{NADH}$
- Aldéhydes Oxydoréductases : $\text{RCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2$

L'aldéhyde oxydoréductase issue de *Desulfovibrio gigas* et la xanthine oxydase de type eucaryote, tout comme la xanthine déshydrogénase et les aldéhydes oxydoréductase, se présentent sous la forme d'homodimères. Chaque monomère est organisé au sein de plusieurs domaines. Les deux premiers domaines coordinent tous deux un cluster [2Fe-2S], ils sont suivis d'un domaine de type flavine (voir figure 6.9) et finalement, deux autres domaines lient le cofacteur Moco (voir figure 6.10) [37].

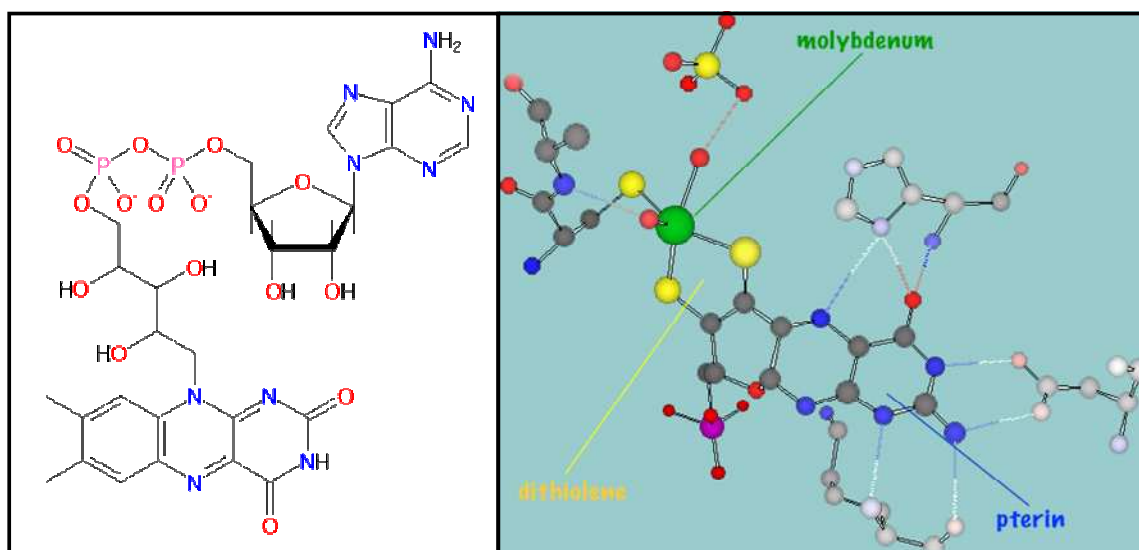


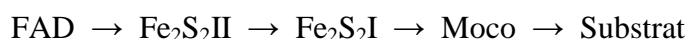
Figure 6.9-10 : Représentation schématique de la FAD et du cofacteur Moc

Plusieurs structures de xanthines oxydases sont accessibles grâce aux données cristallographiques issues des expériences de diffraction aux rayons X et ce, pour des résolutions allant de 3.6 à 1.3 Å. Actuellement, aucune de ces structures n'a pu être obtenue à l'état réduit. La figure 6.11 représente la xanthine oxydase possédant la meilleure résolution cristallographique : il s'agit de l'aldéhyde oxydoréductase issue de la bactérie *Desulfovibrio gigas* (PDB : 1VLB, résolution : 1.3 Å) [38].



Figure 6.11 : Structure cristallographique de l'aldéhyde oxydoréductase issue de la bactérie *Desulfovibrio gigas*

L'aldéhyde oxydoréductase issue de la bactérie *Desulfovibrio gigas*, également noté Mop, est un homodimère et chacune de ses sous-unités contient un atome de molybdène et deux clusters $[2Fe-2S]$. Chaque monomère se compose de quatre domaines : les deux premiers vont lier les clusters fer-soufre (Fe_2S_2I et Fe_2S_2II) tandis que les deux autres lient le cofacteur Moco (MocoI et MocoII). Concernant les structures et localisations des centres fer-soufre de Mop, on constate des différences notables : le cluster Fe_2S_2I est enterré au sein de la protéine tandis que le cluster Fe_2S_2II admet une géométrie analogue à celle des centres fer-soufre de type plante et se trouve à proximité de la surface de la protéine. En se basant sur les études cinétiques et structurales de Mop, le mécanisme de transfert électronique au sein de la xanthine oxydase peut être visualisé comme suit [39] :



VI.1.3.iii Les protéines Rieske

La protéine Rieske est un transporteur d'électrons contenant un centre $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ environné de ligands cystéinyles (Fe#1) et de deux ligands histinyles (Fe#2). Les Rieske et les protéines de type Rieske ont des rôles essentiels dans de nombreux processus biologiques tels que la respiration, la photosynthèse, la biodégradation de composés aromatiques ou encore la détoxification [40,41]. Depuis leur découverte [42], il est admis que les protéines Rieske forment une grande famille contenant divers groupes fonctionnels. On peut ainsi classer ces systèmes selon trois groupes distincts : celui des Rieske dites "à haut potentiel rédox", celui des Rieske dites "à bas potentiel rédox" et enfin, celui des Rieske "à potentiel rédox intermédiaire" [43].

- Rieske à haut potentiel rédox

Ces protéines, admettant une gamme de potentiels rédox allant +105 mV à +350 mV, sont présentes au sein des trois domaines du vivant - bactéries, archées et eucaryotes - et interviennent dans de nombreuses chaînes de transfert électronique de type respiration ou photosynthèse. Elles sont exclusivement rencontrées en tant que composante essentielle des complexes bc_1 et bf_6 des cytochromes b, c et f [44].

Au sein du complexe bc_1 , le cluster fer-soufre de ces protéines joue le rôle de premier accepteur d'électrons au niveau du site d'oxydation de l'hydroquinone de ce complexe. En raison de son potentiel rédox élevé, il est ainsi capable de catalyser l'oxydation de l'hydroquinone en semiquinone, elle-même suivie de l'oxydation de la semiquinone par le cytochrome b et la réoxydation de la protéine Rieske par le cytochrome c_1 . De plus, il admet un site de fixation à la quinone qui se trouve être accessible au solvant [45].

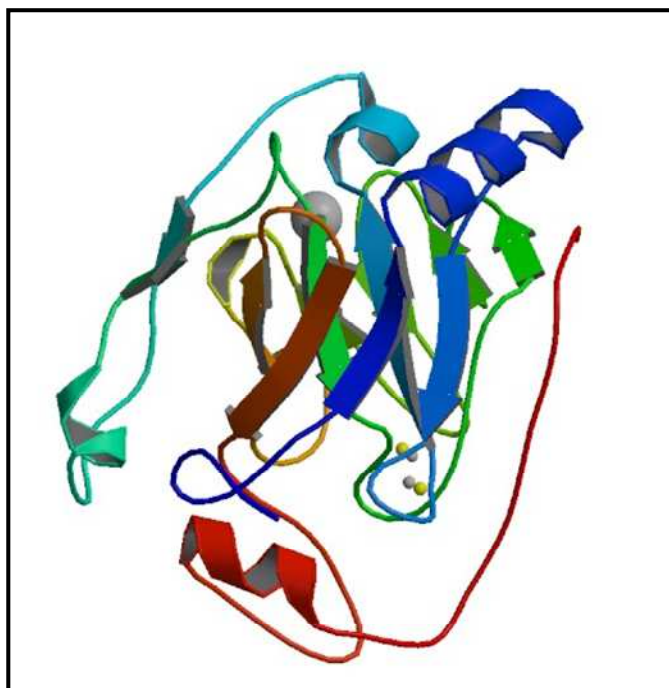


Figure 6.12 : Structure cristallographique de la protéine Rieske issue de l'archée *Solfolobus acidocladarius*

Plusieurs structures de protéines Rieske à haut potentiel rédox sont accessibles grâce aux données cristallographiques issues des expériences de diffraction aux rayons X et ce, pour des résolutions allant de 3.5 à 1.1 Å. Actuellement, une seule de ces structures a pu être obtenue à l'état réduit : il s'agit de la protéine Rieske issue de l'archée *Solfolobus acidocladarius* (PDB : 1JM1, résolution : 1.1 Å) [46]. Une représentation en trois dimensions de cette structure est présentée avec la figure 6.12. On constate que cette protéine a été cristallisée sous la forme d'un monomère et que le centre [2Fe-2S] présent au sein de la structure est localisé à proximité de la surface et donc accessible au solvant.

- Rieske à bas potentiel rédox

Cette classe regroupe les protéines solubles à centres [2Fe-2S] dites "de type Rieske" qui admettent une gamme de potentiels rédox allant -150 mV à +5 mV. Elles ont initialement été identifiées comme composantes des oxygénases bactériennes. Elles peuvent se présenter soit sous la forme de protéines individuelles telles que les ferrédoxines Rieske soit sous la forme de domaines tels que ceux présents dans les hydroxylases et les oxygénases [47]. Elles présentent un certain nombre de similitudes biophysiques et structurales avec les protéines Rieske à haut potentiel mais diffèrent de ces dernières en deux points majeurs [48] :

- Elles ne sont que de simples transporteurs d'électrons.
- Elles ne peuvent jouer le rôle de site de fixation pour des substrats.

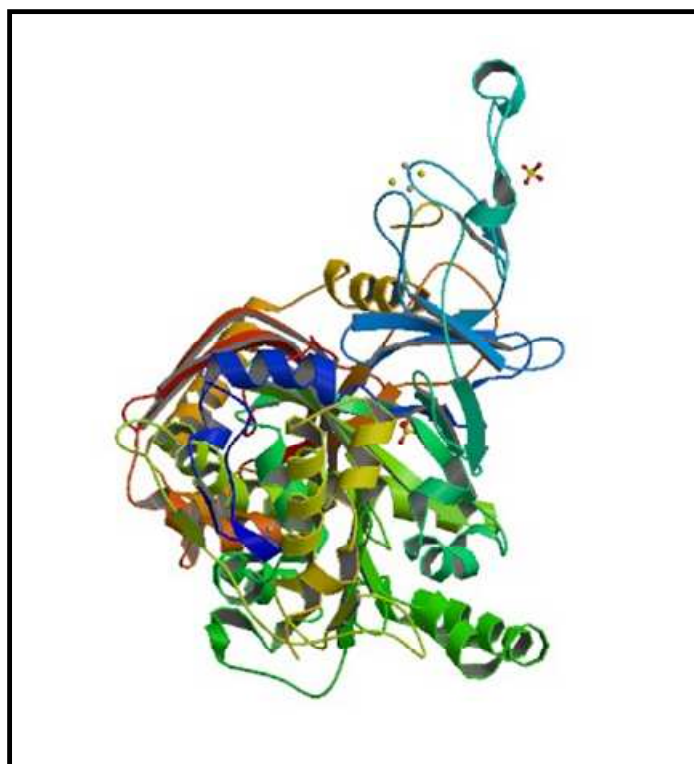


Figure 6.13 : Structure cristallographique de la protéine Rieske issue de la bactérie *Pseudomonas putida*

Plusieurs structures de protéines Rieske à bas potentiel rédox sont accessibles grâce aux données cristallographiques issues des expériences de diffraction aux rayons X et ce, pour des résolutions allant de 3.0 à 1.2 Å. Actuellement, aucune de ces structures n'a pu être obtenue à l'état réduit. La figure 6.13 représente la protéine de type Rieske possédant une des meilleures résolutions cristallographiques : il s'agit de la naphtalène 1,2 dioxygénase (présentant une liaison indole au niveau de son site actif) issue de la bactérie *Pseudomonas putida* (PDB : 1EG9, résolution : 1.6 Å) [49]. On constate que cette protéine a été cristallisée sous la forme d'un monomère et que le centre [2Fe-2S] présent au sein de la structure est localisé à proximité de la surface et donc accessible au solvant.

- Rieske à potentiel rédox intermédiaire

Cette classe a été créée afin de rassembler les protéines Rieske qui n'avaient pas pu être clairement identifiées comme appartenant à l'une des deux autres classes [43]. Les premiers membres caractérisés de ce nouveau groupe hétéroclite furent les sous-unités de type Rieske issues des arsénites oxydases. Une étude phylogénique antérieure avait suggérée que ces protéines formaient un groupe distinct de celui des protéines Rieske à haut potentiel rédox de source archée /bactérienne. Sur la base des analogies de séquence faible avec les membres des deux autres familles, certaines protéines Rieske de type archée et les protéines ferrédoxines de type Rieske qui agissent comme les dioxygénases ont été incluses dans la présente classe. Enfin, comme la protéine Rieske issue de la bactérie *Thermus thermophilus* n'a jamais été observée en complexe avec les cytochromes b ou c et qu'il n'existe aucune preuve à ce jour quant à l'isolation de complexes bc1 issues des espèces *Thermus*, cette protéine a également rejoint ce groupe [50]. La figure 6.14 correspond à une représentation en trois dimensions la protéine Rieske issue de *Thermus thermophilus* et cristallisée sous sa forme oxydée (PDB : 1NYK, résolution : 1.3 Å) [44].

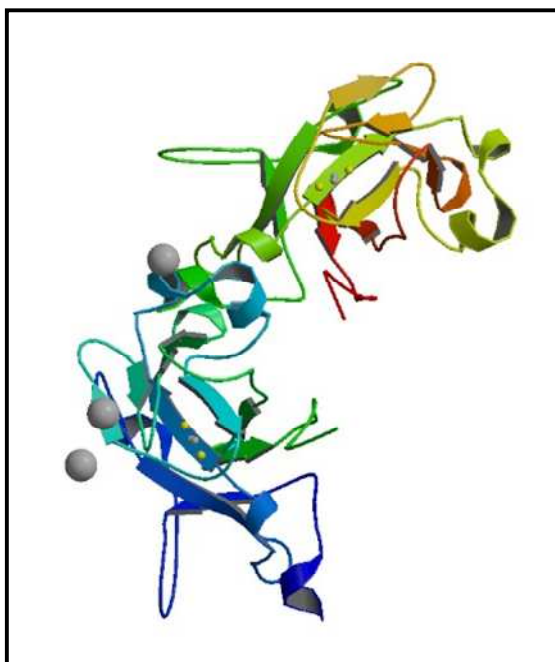


Figure 6.14 : Structure cristallographique de la protéine Rieske issue de la bactérie *Thermus thermophilus*

VI.1.4. Les différentes familles de protéines fer-soufre complexes

Ces protéines fer-soufre dites complexes en raison de la nature de leurs groupements prothétiques qui contiennent d'autres atomes que le fer et le soufre. Ces systèmes contiennent pour leur grande majorité des clusters à trois et quatre centres fer-soufre [5,6], représentés en figure 6.15.

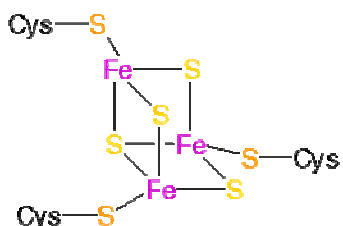
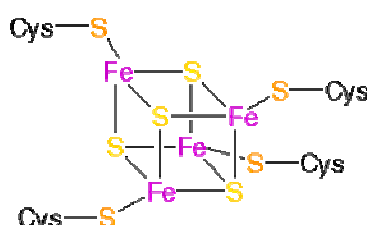
Motif structural	Degré d'oxydation formel
(a) 	$[3Fe4S]^+ \rightarrow 3Fe^{3+}$ $[3Fe4S]^0 \rightarrow 1Fe^{3+} \text{ et } 2Fe^{2+}$
(b) 	$[4Fe4S]^{+1} \rightarrow 1Fe^{3+} \text{ et } 3Fe^{2+}$ $[4Fe4S]^{+2} \rightarrow 2Fe^{3+} \text{ et } 2Fe^{2+}$ $[4Fe4S]^{+3} \rightarrow 3Fe^{3+} \text{ et } 1Fe^{2+}$

Figure 6.15 : Description des centres [3Fe-4S] (a) et [4Fe-4S] (b)

Ces protéines assurent différents rôles et fonctions tels que :

- La fixation et l'activation de substrats : cette fonction catalytique semble réservée aux centres fer-soufre qui remplissent au moins l'une des deux conditions suivantes : soit l'un des atomes de fer a un ligand cystéinyle qui est remplacé par un ligand d'une autre nature; soit l'un des atomes de fer est remplacé par un autre type de métal. Le centre fer-soufre ainsi différencié est le lieu de fixation des substrats. Un exemple représentatif de ce type d'enzymes est l'aconitase mitochondriale animale. Au sein du cycle de Krebs, cette enzyme fer-soufre simple catalyse l'isomérisation spécifique du citrate en isocitrate par l'intermédiaire du cis-aconitase selon un mécanisme réactionnel énantiosélectif [51,52].
- La régulation : les exemples répertoriés [53,54] indiquent que ces phénomènes de régulation reposent sur des mécanismes réversibles de désassemblage (complet ou partiel) et d'assemblage des centres fer-soufre.
L'aconitase cytoplasmique est sans aucun doute l'un des cas les plus étudiés et les plus connus. Elle intervient dans la biosynthèse de deux protéines-clefs dans le métabolisme du fer : la ferritine (protéine de stockage du fer) et le récepteur de la transferrine.
- La catalyse d'oxydo-réduction : cette fonction est remplie par plusieurs enzymes que nous allons brièvement présenter et dont les sites actifs sont schématisés en figure 6.16.

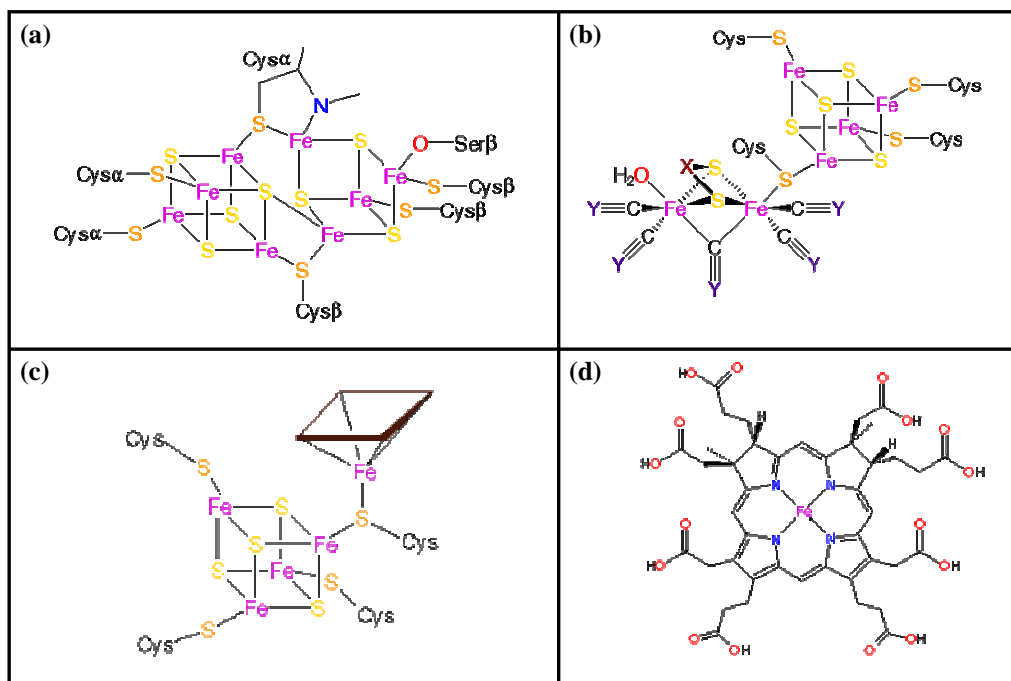


Figure 6.16 : Description des sites actifs de la nitrogénase (a), de l'hydrogénase à fer (b) et de la sulfite réductase (c, d)

VI.1.4.i La Nitrogénase

Cette enzyme assure la fixation de l'azote (N_2) et sa conversion en NH_3 [55]. La nitrogénase contient un centre $[8Fe-7S]$ appelé "cluster P" qui peut être décrit par l'assemblage d'un centre $[4Fe-4S]$ et d'un centre $[3Fe-4S]$ pontés par deux atomes de soufre provenant de résidus cystéinyles [56]. Quatre autres cystéines relient le "cluster P" à la protéine. Ce centre joue le rôle probable de médiateur de transfert d'électrons vers le site de réduction de N_2 correspondant à un centre fer-soufre hétérométallique : $[Mo_7Fe-9S]$ ou cofacteur Fe-Mo (figure 6.16 (a)).

VI.1.4.ii L'Hydrogénase

Les hydrogénases sont des enzymes qui catalysent de façon réversible la conversion des protons en dihydrogène [57]. On distingue deux principales classes d'hydrogénases :

- Les hydrogénases à fer sont présentes chez les eubactéries et les eucaryotes. Ces enzymes possèdent des clusters fer-soufre capables de drainer des électrons entre la surface et le site actif profondément enfoui dans la protéine. La structure obtenue par rayons X [58] de l'hydrogénase à fer de *Clostridium pasteurianum* met en évidence trois centres $[4Fe-4S]$, un centre $[2Fe-2S]$ et un centre à six atomes de fer, le "cluster H". Ce dernier est le site actif et les autres centres fer-soufre joueraient le rôle de médiateur de transfert d'électrons. La structure du "cluster H" peut être décrite par l'assemblage d'un centre $[4Fe-4S]$ ponté à un centre à deux atomes de fer par un atome de soufre d'un résidu cystéinyle (figure 6.16 (b)).

- Les hydrogénases dites à Nickel-Fer sont les plus nombreuses des hydrogénases. Elles sont présentes dans de nombreux organismes telles que les bactéries méthanogènes, ou les archées. Elles contiennent également des centres fer-soufre. Le site actif n'est pas un centre fer-soufre, il est constitué d'un atome de fer et d'un atome de nickel. La structure de l'hydrogénase de *Desulfovibrio gigas* obtenue par diffraction aux rayons X [59] révèle la disposition des centres $[3\text{Fe-4S}]$ et $[4\text{Fe-4S}]$ qui peuvent jouer le rôle de médiateur de transfert d'électrons.

VI.1.4.iii La Sulfite Réductase

Les bactéries photosynthétiques sont nombreuses à utiliser les composés réduits du soufre comme sources d'électrons. Elles pratiquent une photo-dissimilation des composés soufrés tels que le sulfure, le sulfite ou le thiosulfate. L'oxydation du sulfure en sulfate fait, entre autres, intervenir une enzyme : la sulfite réductase. Ce système enzymatique peut ainsi catalyser la réduction à six électrons du sulfite en sulfure au niveau de son site actif [60]. Ce dernier est constitué de l'assemblage d'un centre $[4\text{Fe-4S}]$ (figure 6.16 (c)) et d'un sirohème (figure 6.16 (d)).

Nous venons de voir que ces enzymes contiennent toutes des motifs récurrents de centres $[3\text{Fe-4S}]$ ou $[4\text{Fe-4S}]$. A partir de ce type de clusters, il est possible de générer in vitro de simples centres fer-soufre mononucléaires et dinucléaires comme cela est schématisé en figure 6.17 [61]. Cette dernière montre qu'à partir d'une simple source d'ions ferreux et de soufre élémentaire, il est possible d'obtenir un ensemble varié de centres fer-soufre par simple conversion de clusters ou réactions associées. Ceci nous amène naturellement à aborder les différentes possibilités permettant d'obtention synthétique de centres fer-soufre et plus précisément celles de clusters $[2\text{Fe-2S}]$ qui nous intéressent.

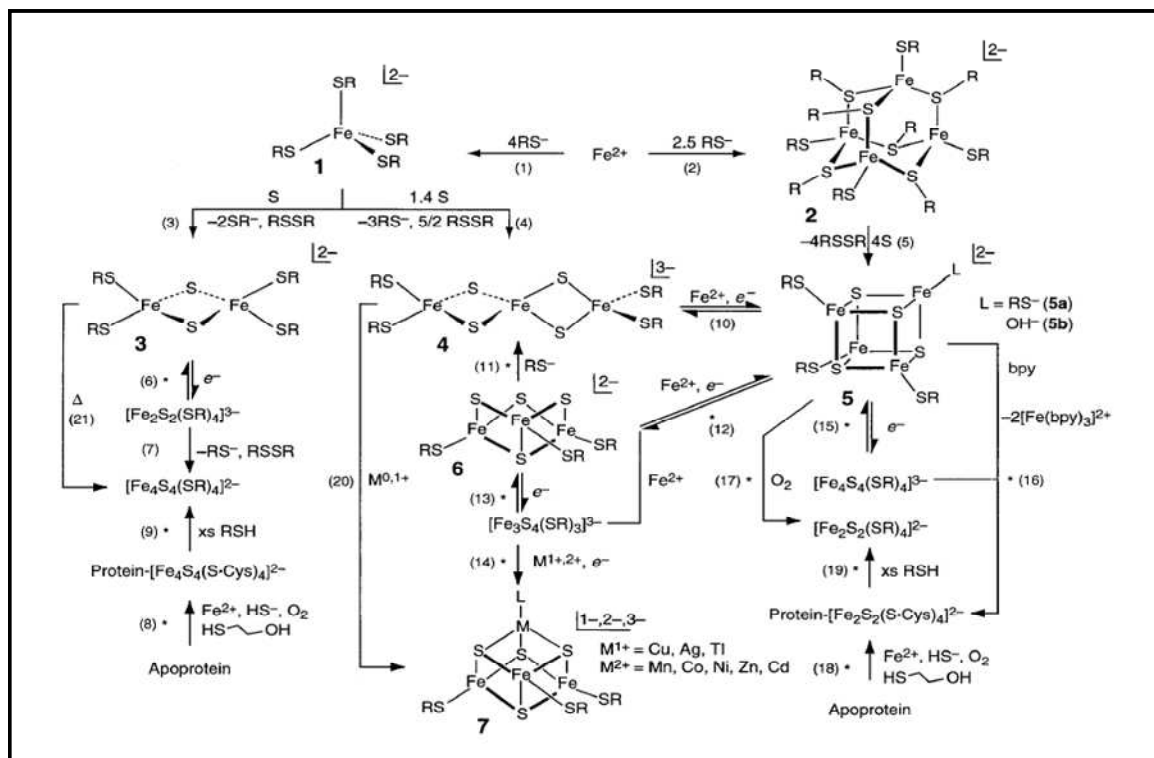


Figure 6.17 : Schéma de réaction des clusters fer-soufre $[\text{Fe-S}]$, $[2\text{Fe-2S}]$, $[3\text{Fe-4S}]$,...

VI.1.5. Analogues Synthétiques de protéines à centres fer-soufre

L'approche des analogues synthétiques des sites métalliques de protéines fer-soufre fut initiée dans les années 1970 [62-66]. Au cours de cette période, la structure oxydée de la rubrédoxine et celle du cluster $[4\text{Fe}-4\text{S}]$ de type cubane furent résolues par cristallographie de protéines. De même, les propriétés magnétiques du centre $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ issu d'une ferrédoxine de type plate furent étudiées. Ceci a conduit à envisager une élucidation de ces différents sites métalliques par le biais de la synthèse et de l'étude de complexes à faible poids moléculaires se trouvant être accessibles sous des formes cristallines purifiées, les propriétés de ces derniers étant supposées intrinsèques dans le sens où elles ne peuvent pas être modulées par la structure même de la protéine.

Les protéines à centres fer-soufre ont été une forte source de motivation pour l'initiation et le développement de la stratégie des analogues chimiques et c'est cette démarche qui est à l'origine de l'actuel domaine de la chimie bioinorganique.

Focalisons-nous à présent sur les centres $[2\text{Fe}-2\text{S}]$: les analogues (b) et (c) du cluster (a) sont représentés en figure suivante et nous avons répertorié quelques exemples connus de ces analogues dans le tableau 6.1.

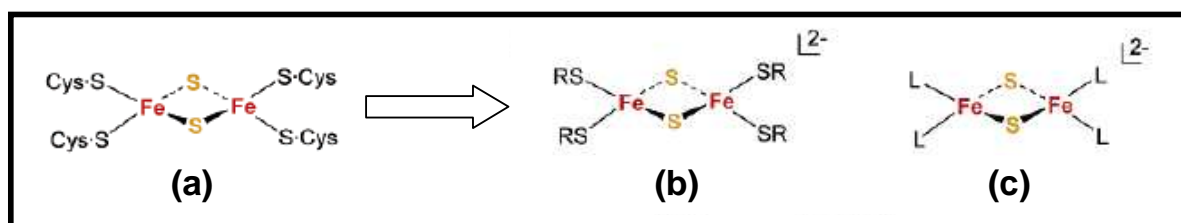


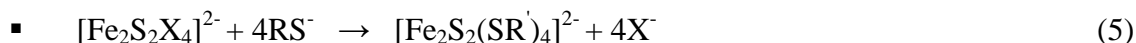
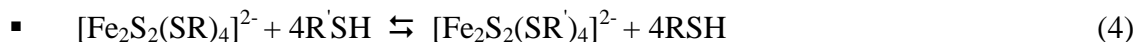
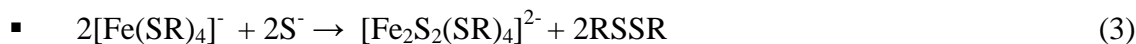
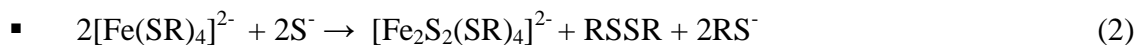
Figure 6.18: Cluster $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ et ses analogues chimiques

Etat d'oxydation	Ligand R
	(Me : méthyle, Et : éthyle, Ph : phényle et <i>o</i> -xyl : <i>o</i> -(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄ , bidendate)
oxydé $[2\text{Fe}-2\text{S}]^{2+}$	Me, Et, <i>o</i> -xyl, Ph, 4-ClC ₆ H ₄ , 4-FC ₆ H ₄ , 4-MeC ₆ H ₄ , 2-(RCONH)C ₆ H ₄ , ...
réduit $[2\text{Fe}-2\text{S}]^+$	<i>o</i> -xyl, 4-XC ₆ H ₄ (X=H, Me, Cl) et 2,2'-C ₁₂ H ₈

Tableau 6.1 : Les différents types d'analogues chimiques de centres $[2\text{Fe}-2\text{S}]$

La synthèse et l'étude d'analogues chimiques des protéines fer-soufre constituent une source majeure d'informations sur les structures des molécules biologiques associées. De nos jours, l'obtention en laboratoire des agrégats fer-soufre est devenue une manipulation courante et deux grandes voies de synthèse sont utilisées : la première repose sur l'assemblage spontané du composé tandis que la seconde est basée sur un échange de ligands.

Les réactions suivantes présentent les différentes méthodes permettant d'obtenir les analogues du cluster (a) sous leur forme oxydée $[2\text{Fe-2S}]^{2+}$ [67] :



La réaction (1) est celle qui permet d'accéder au tout premier analogue chimique que fut le complexe $[\text{Fe}_2\text{S}_2(o\text{-xyl})_4]^{2-}$ [65,66,68]. Il fut également constaté que les ligands thiolate de type monodendate n'étaient guère pratiques car ils conduisaient plutôt à la formation des complexes $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$. Les réactions (2) et (3) sont des exemples d'assemblage du cluster utilisant une source de sulfide, de thiolate et d'ions Fe^{2+} ou de thiolate seul comme simple réducteur [69-71]. Les réactions (4) et (5) sont des exemples de réactions réversibles basées sur une simple substitution de ligands, une méthode qui a fait ses preuves pour l'obtention d'analogues chimiques [65]. La réaction (4) utilise généralement des ligands R de type alkyle et des ligands R' de type aryle et a notamment permis de générer le complexe $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SPh})_4]^{2-}$ à partir du complexe $[\text{Fe}_2\text{S}_2(o\text{-xyl})_4]^{2-}$ [65,68]. Les possibilités de générer des centres $[2\text{Fe-2S}]$ de manière synthétique sont donc relativement nombreuses et cela va constituer la base première des études physico-chimiques et spectroscopiques qui seront menées par la suite sur ces divers complexes.

A l'issue de cette introduction principalement axée sur la présentation du centre $[2\text{Fe-2S}]$, nous allons maintenant nous intéresser à la technique spectroscopique la plus couramment utilisée pour étudier les centres paramagnétiques : il s'agit de la Résonance Paramagnétique Electronique. Cette méthode donne notamment accès au tenseur \tilde{g} qui est un paramètre de choix pour caractériser les états fondamentaux des agrégats fer-soufre. A partir de celui-ci, on peut notamment accéder à la structure électronique, à la géométrie ou encore à certaines propriétés physiques du système étudié. Dans la section qui suit, nous allons tout d'abord faire un rappel des différents modèles permettant de rationaliser les variations de valeurs de tenseur \tilde{g} de différentes familles de clusters $[2\text{Fe-2S}]$. Dans un second temps, nous détaillerons le type de méthodologie que nous avons, pour notre part, adoptée pour calculer cette même quantité dans le cas des clusters fer-soufre de type Rieske. Dans un dernier temps, nous présenterons les développements que nous avons pu apporter à cette méthodologie de calcul.

VI. 2. Modélisation du tenseur \tilde{g} : une revue critique

VI.2.1. Etat de l'art et Modèles

A ce jour, il existe plusieurs modèles empiriques visant à expliquer la variation de certains paramètres physiques au sein des familles de clusters fer-soufre. Un premier modèle fut initialement proposé au début des années 1970 par Coffman et Stevens [72] : ces derniers tentaient de rationaliser les valeurs des trois composantes individuelles de tenseurs \tilde{g} obtenues pour divers agrégats $[2\text{Fe-2S}]$. Ils ont ainsi établi l'existence d'une corrélation directe entre les composantes expérimentales g_1, g_2, g_3 et la quantité $(g_2 - g_3)$, résultant de la simple différence entre les deux plus basses valeurs des composantes principales de tenseur \tilde{g} . La figure 6.19 représente cette corrélation empirique.

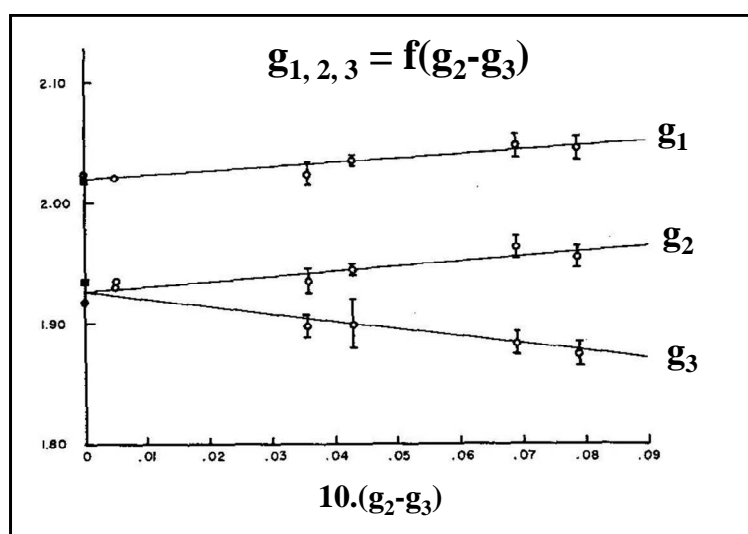


Figure 6.19 : Centres $[2\text{Fe-2S}]$ et corrélation empirique de Coffman et Stevens

A la fin des années 1970, Bertrand *et al.* [73] ont entrepris une étude analogue à la précédente et relative aux centres fer-soufre issus de protéines ferrédoxines se caractérisant par une valeur moyenne de tenseur \tilde{g} , notée g_{av} , de 1,96 (avec $g_{av} = (g_1 + g_2 + g_3)/3$) [74]. Ces derniers auteurs avaient pour objectif de mettre en place un modèle simple permettant d'expliquer les variations de composantes de tenseur \tilde{g} , de tenseur hyperfin et de tenseur quadropolaire observées pour l'ensemble de ces centres fer-soufre. L'idée première de leur modèle consistait à postuler qu'un nombre important de propriétés physiques associées aux centres $[2\text{Fe-2S}]$ de protéines ferrédoxines à l'état réduit pouvaient être liées à des distorsions d'environnement de l'ion ferreux ce qui influençait donc les orbitales d de cet ion et leurs niveaux d'énergie. Les auteurs ont considéré qu'un éventuel mélange d'orbitales d de l'ion Fe^{2+} pouvaient donner lieu à une interprétation théorique de certaines données spectroscopiques issues de l'expérience.

Ils ont ainsi mis en place un modèle axé sur la configuration électronique de l'ion ferreux (supposé en symétrie C_{2v} pour plus de simplicité) et ont proposé de décrire l'état fondamental $|\varphi_0\rangle$ de cet ion comme un mélange de deux orbitales d : la $|dz^2\rangle$ et la $|dx^2 - y^2\rangle$:

$$|\varphi_0\rangle = \cos\theta |dz^2\rangle + \sin\theta |dx^2 - y^2\rangle \quad (6.1)$$

où θ est un paramètre mesurant le taux de mélange des deux orbitales précitées, supposé être le paramètre sensible aux variations d'environnement de l'ion ferreux.

Les autres états orbitaux de cet ion sont donnés par les relations suivantes :

$$\begin{cases} |\varphi_1\rangle = |xy\rangle \\ |\varphi_2\rangle, |\varphi_3\rangle = |xz\rangle, |yz\rangle \\ |\varphi_4\rangle = -\sin\theta |dz^2\rangle + \cos\theta |dx^2 - y^2\rangle \end{cases} \quad (6.2)$$

Grâce à un simple calcul de développement au second ordre, les auteurs ont ensuite déterminé les expressions des trois composantes g_{2i} de tenseur \tilde{g} de l'ion ferreux :

$$\begin{cases} g_{2x} = g_e - \frac{8\lambda_2}{\Delta_{yz}} \sin^2\left(\theta + \frac{\pi}{3}\right) \\ g_{2y} = g_e - \frac{8\lambda_2}{\Delta_{xz}} \sin^2\left(\theta - \frac{\pi}{3}\right) \\ g_{2z} = g_e - \frac{8\lambda_2}{\Delta_{xy}} \sin^2\theta \end{cases} \quad (6.3)$$

Dans l'équation 6.3, les paramètres Δ_{ij} représentent les écarts d'énergie entre les différents états orbitaux et l'état fondamental de l'ion considéré, g_e est le facteur \tilde{g} de l'électron libre et λ_2 est la constante de couplage spin-orbite telle que $\lambda_2 = 80\text{cm}^{-1}$.

Les trois composantes de tenseur \tilde{g} du centre [2Fe-2S] sont alors obtenues par simple couplage des tenseurs \tilde{g} locaux des ions ferrique et ferreux constituant l'agrégat :

$$g_i = K(Fe^{3+})g_i(Fe^{3+}) + K(Fe^{2+})g_i(Fe^{2+}) = \frac{7}{3}g_{li} + \left(-\frac{4}{3}\right)g_{2i} \quad (6.4)$$

Etant donné que la valeur du tenseur \tilde{g} de l'ion ferrique est supposé invariante (comprise entre 2,01 et 2,03), ce modèle considère donc que les trois composantes de tenseur \tilde{g} ne sont fonction que de deux types de paramètres liés à la configuration électronique de l'ion ferreux : θ , le paramètre de mélange des deux orbitales d définissant l'état fondamental de l'ion et Δ_{ij} , les différents écarts d'énergie entre les états orbitaux décrits en 6.1 et 6.2.

Une fois ce modèle mis en place, les auteurs ont effectué des expériences de spectroscopie RPE sur un ensemble varié de protéines ferrédoxines à l'état réduit. Ils ont ainsi collecté un large panel de données expérimentales relatives au tenseur \tilde{g} et au tenseur hyperfin de ces centres fer-soufre de type plante, bactérien et vertébré. Ils ont ensuite choisi de représenter les composantes individuelles de tenseurs \tilde{g} de ces différents systèmes comme fonction d'un paramètre χ correspondant à la différence $(g_x - g_y)$ elle-même lié aux variations des paramètres θ et Δ_{ij} . Ils ont alors obtenu une représentation de "type Coffman", présentée en figure 6.20, ce qui leur a permis de corréler de façon empirique les composantes g_x, g_y, g_z (ou g_1, g_2, g_3) en fonction de la quantité $(g_x - g_y)$ (ou $(g_2 - g_3)$).

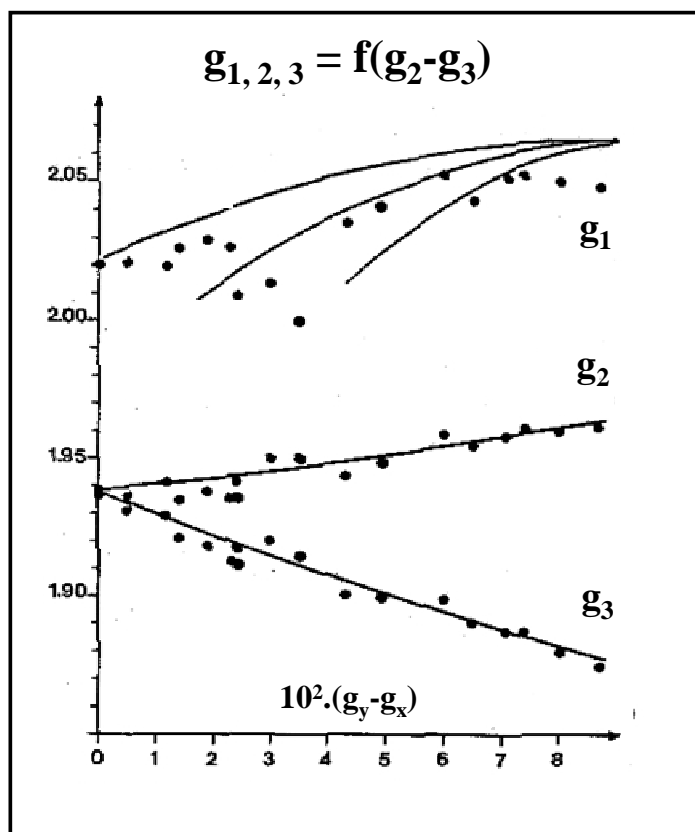


Figure 6.20 : Protéines ferrédoxines et corrélation empirique de Bertrand *et al.*

Dans les années 1980, Bertrand *et al.* [75] ont entrepris une étude analogue à la précédente et relative, cette fois-ci aux centres $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ à l'état réduit issus de protéines Rieske et d'analogues synthétiques. La première catégorie d'agrégats fer-soufre se caractérise par une valeur moyenne de tenseur \tilde{g} , g_{av} de 1,91 [76-84]. La seconde catégorie de clusters se caractérise par un tenseur \tilde{g} admettant trois différentes valeurs moyennes g_{av} : 1,91; 1,93 et 1,95 [85-88]. Pour ce dernier cas, les variations de valeurs moyennes ont été attribuées aux conditions expérimentales de synthèse de ces centres fer-soufre (type de solvant) donnant lieu à de possibles modifications chimiques des ligands terminaux des agrégats [87-89]. Sur la base du même modèle que celui mis en place pour l'étude des centres fer-soufre issus de protéines ferrédoxines, ces auteurs ont établi l'existence d'une corrélation empirique entre les trois composantes expérimentales de tenseur \tilde{g} , g_1, g_2, g_3 , et la quantité $(g_2 - g_3)$. Ils ont alors obtenu une représentation de "type Coffman", comme présentée en figure 6.21.

Dans ce graphe, les lignes en pointillés rappellent la corrélation obtenue pour le cas des systèmes de type ferrédoxines tandis que les traits pleins correspondent à la corrélation établie pour les systèmes de type Rieske (points noirs), d'une part et les analogues synthétiques (points blancs), d'autre part (ceux pour lesquels $g_{av} \sim 1,91$).

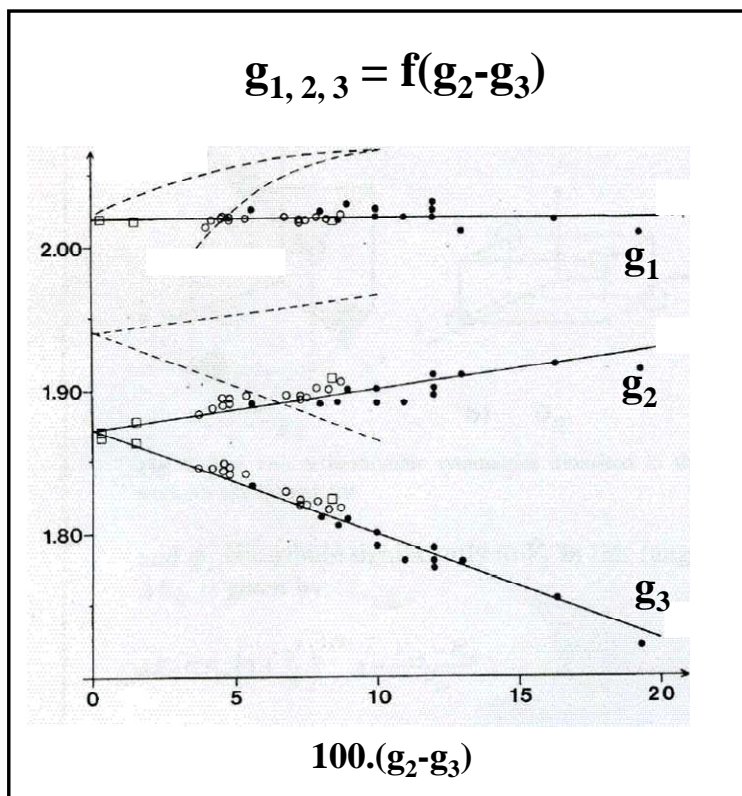


Figure 6.21 : Rieske, Analogues synthétiques et corrélation empirique de Bertrand *et al.*

Bertrand *et al.* ont donc démontré que leur modèle, semi-empirique et basé sur la théorie du champ de ligand, était adapté pour expliquer les variations de propriétés électroniques du site ferreux présents dans les centres fer-soufre issus de protéines (ferrédoxines et Rieske) ou d'analogues synthétiques. A la fin des années 1980 [90], ces auteurs ont adopté la même démarche pour décrire les différences de paramètres spectroscopiques (tenseur \tilde{g} , tenseur hyperfin ou quadrupolaire) existant entre la rubrédoxine à l'état réduit et la désulfurédoxine. De nouveau, ils ont tenté de relier ces différences à de faibles variations de l'état fondamental de l'ion Fe^{2+} et ont également étudié la nature de la distorsion géométrique ainsi induite. Ils ont de nouveau considéré l'état fondamental de l'ion ferreux comme une combinaison linéaire de deux orbitales d tel que $|\varphi_0\rangle = \cos\theta|dz^2\rangle + \sin\theta|dx^2 - y^2\rangle$ (équation 6.1) et ont pu relier la variation du paramètre empirique θ à celle d'un paramètre structural pertinent : l'angle (S-Fe-S), caractéristique des agrégats étudiés. Ce sont donc les variations associées à cet angle qui ont permis aux auteurs d'expliquer les différences de propriétés spectroscopiques entre deux systèmes simples contenant des agrégats [Fe-S].

Dans les années 2000, Gambarelli et Mouesca [91] ont repris l'étude effectuée par Bertrand et al. concernant les centres fer-soufre issus de protéines ferrédoxines et ont tenté de rationaliser les variations de composantes individuelles de tenseur \tilde{g} grâce à des calculs théoriques de DFT. Pour ce faire, ils ont cherché à relier le paramètre empirique $(g_2 - g_3)$ à un paramètre structural pertinent et se sont donc intéressés aux variations des angles dièdres Fe-Fe-S-C au sein de divers centres fer-soufre. Le choix de ce paramètre structural fut notamment guidé par les résultats issus de l'une des premières études théoriques relatives aux centres fer-soufre à l'état réduit [92]. Les auteurs de cette dernière étude avaient montré que l'orientation des liaisons S-H influençait l'étagement des différentes orbitales d au sein de l'ion ferreux et donc le tenseur \tilde{g} de ces systèmes. De plus, une récente étude concernant la rubrédoxine avait clairement relié les modifications géométriques du système avec certains paramètres spectroscopiques issus de calculs théoriques [93].

Gambarelli et Mouesca ont tout d'abord construit un modèle simple de centre fer-soufre, le cluster réduit $[2\text{Fe}-2\text{S}](\text{SH})_4$ et ont posé $\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega$ pour ce qui concerne les deux angles dièdres Fe-Fe-S-H relatifs au site ferreux. Ils ont ensuite effectué le calcul de la structure électronique de ce système en utilisant la méthode DFT et en faisant varier la valeur de l'angle Ω entre 0° et 180° . Les résultats issus de ces calculs ont tout d'abord remis en cause le modèle établi par Bertrand *et al.* : selon la valeur prise par l'angle dièdre Ω , l'orbitale moléculaire (OM) accueillant l'électron réducteur est une combinaison linéaire des orbitales $|dz^2\rangle$, $|dx^2 - y^2\rangle$ et $|dxy\rangle$ comme le montre la figure 6.22.

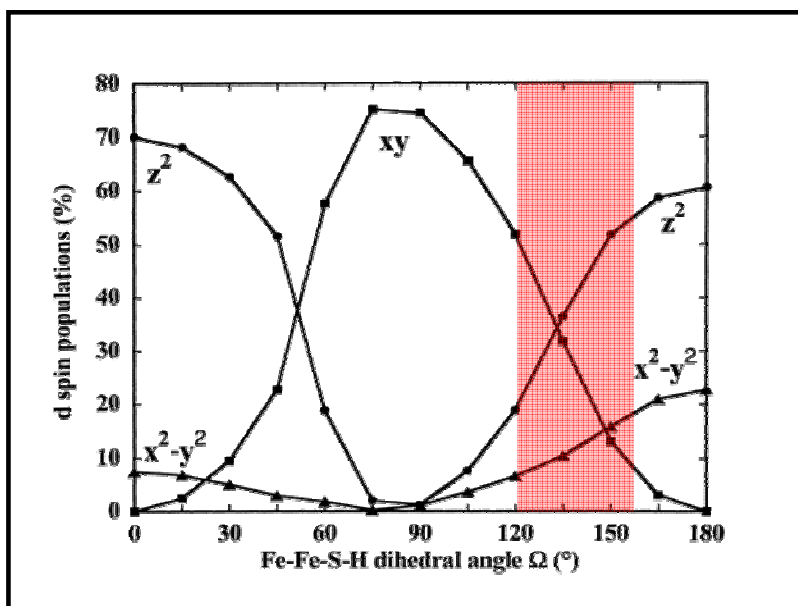


Figure 6.22 : Composition de l'OM décrivant l'état fondamental de l'ion ferreux

Il est intéressant de constater que ce n'est pas l'angle S-Fe-S, décrivant la première sphère de coordination de l'ion ferreux, qui va entraîner une telle variation de composition de l'état fondamental de cet ion mais bien l'angle dièdre Fe-Fe-S-C, pourtant relatif à la seconde sphère de coordination de l'ion considéré. Ceci peut être expliqué par le simple fait cet angle dièdre est à l'origine du positionnement relatif des paires libres des atomes de soufre ligands. Ainsi, lorsque cet angle varie, la position de ces paires libres varie également ce qui va avoir un effet immédiat quant l'étagement orbitalaire au sein de l'ion ferreux.

Par la suite et à l'aide des structures cristallographiques issues de la Protein Data Bank, les auteurs ont effectué le relevé des valeurs expérimentales prises par les angles dièdres de différents centres [2Fe-2S] issus de protéines ferredoxines de type plante, de type vertébré/bactérien ou encore de type thiorédoxine. Ils ont ainsi constaté que la moyenne des angles dièdres Ω_1 et Ω_2 du site ferreux admettaient une plage de variation commune comprise entre 120° et 180° . Pour la gamme angulaire ainsi définie (indiquée par le cadre rouge en figure 6.22), on constate que l'on se trouve dans le cas précis d'une variation de composition en orbitale d de l'état fondamental de l'ion ferreux des centres [2Fe-2S] étudiés ce qui va avoir une influence directe sur le tenseur \tilde{g} de ces systèmes.

Les auteurs se sont donc intéressés au calcul théorique de cette quantité ce qui les a conduit à adopter une démarche différente de celle de Bertrand *et al.*, ces derniers supposant que seuls trois états orbitaux excités contribuent au tenseur \tilde{g} total des agrégats [2Fe-2S]. Gambarelli et Mouesca ont effectué des calculs DFT sur ces systèmes ce qui leur a permis d'accéder à leur structure électronique et à l'ensemble des orbitales moléculaires pouvant contribuer à la quantité physique précitée. Ils ont ensuite utilisé une expression simplifiée résultant d'un calcul utilisant la méthode des perturbations poussée aux développements de second ordre. Le tenseur \tilde{g} de l'ion ferreux est donc défini comme suit :

$$\tilde{g}(Fe^{2+})_{ij} \approx (g_e + \Delta g_{iso})\delta_{ij} + \frac{2\xi_{Fe}}{2S_{Fe}} \sum_{min} \sum_{n=1}^N \frac{\langle o|L_i|n\rangle\langle n|L_j|o\rangle}{E_n - E_o} \quad (6.5)$$

avec ξ_{Fe} la constante de couplage spin-orbite (400 cm^{-1} pour l'ion Fe^{2+} de spin $S = 2$), "maj" ("min") le spin majoritaire (respectivement minoritaire) des orbitales moléculaires, E_o (E_n) l'énergie de l'orbitale moléculaire décrivant l'état fondamental (respectivement excité) du système. Le terme Δg_{iso} contribuant au tenseur \tilde{g} du centre [2Fe-2S] est une quantité (de l'ordre de 0,02) qui est commune à l'ion ferreux et à l'ion ferrique et qui fait appel aux transitions de type (ligand-métal). La contribution qui met en jeu les transitions de type (métal-métal) est propre à l'ion ferreux et contient les termes $\langle o|L_i|n\rangle$ avec $i = x, y, z$, qui sont les éléments de matrice permet de "connecter" les orbitales d entre elles via le moment cinétique orbital \vec{L} .

Une fois cette méthodologie mise en place, les auteurs ont effectué le calcul du tenseur \tilde{g} de cluster fer-soufre en faisant varier l'angle dièdre Ω entre 120° et 150° . Ils ont alors obtenu une représentation des trois composantes individuelles de tenseur g_1, g_2, g_3 en fonction de l'angle Ω analogue à celle proposée par Bertrand *et al.* Cette corrélation confirme que l'angle dièdre est le paramètre structural pertinent permettant d'expliquer, via le positionnement spécifique des paires libres des soufres ligands, les variations de composantes de tenseur \tilde{g} pour différentes familles de protéines ferredoxines contenant des agrégats fer-soufre à l'état réduit.

Les résultats obtenus par Gambarelli et Mouesca nous ont tout naturellement conduit à adopter une démarche du même type pour tenter de rationaliser, à l'aide d'un lien magnéto-structural, les variations de composantes de tenseurs \tilde{g} dans les centres fer-soufre issus de protéines Rieske. L'étude que nous allons maintenant présenter est donc une reprise étendue du modèle établi par Bertrand *et al.* au début des années 1980.

VI.2.2. Etude des centres fer-soufre des protéines Rieske

Pour le calcul de la structure électronique du système [2Fe-2S] étudié, nous avons donc utilisé le logiciel de chimie quantique ADF 2006 en précision quatre et avec une base Triple Zeta plus deux fonctions de polarisation (TZ2P). L'ensemble de ces calculs effectués fait appel à la méthode DFT pure associée à la fonctionnelle BP86 de type GGA et à une approche de symétrie brisée. La démarche adoptée pour le calcul du tenseur \tilde{g} total du dimère fer-soufre est strictement analogue à celle de Gambarelli et Mouesca. Nous précisons simplement que l'évaluation des transitions optiques entre orbitales moléculaires fait appel à la méthode de l'état de transition de Slater et que nous avons également mis en place un modèle de calcul "explicite" du tenseur \tilde{g} ; celui-ci étant présenté ci-joint en **Annexe 2** de ce manuscrit.

VI.2.2.i Corrélations magnéto-structurales

- **Sélection des données expérimentales**

Dans un premier temps, nous avons réalisé une sélection de diverses protéines Rieske de manière à couvrir l'ensemble des trois classes précédemment définies. Pour ce faire, nous avons relevé dans la Protein Data Bank l'ensemble des structures cristallographiques des systèmes contenant des centres [2Fe-2S] et dont la résolution n'excédait pas 2,30 Å comme le présente le tableau 6.2. Nous avons indexé les différentes classes de protéines comme suit : 1 concerne les systèmes à haut potentiel rédox, 2 ceux à bas potentiel rédox et 3 ceux potentiel rédox intermédiaire.

Réf.PDB	Classe	Nom système	Résol.
1JM1 [46]	1	Crystal structure of the soluble domain of The Rieske protein II (Soxf) from <i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	1.11
1RIE [45]	1	Structure of a water soluble fragment of the Rieske iron-sulfur protein of the bovine heart mitochondrial cytochrome bc1-complex	1.50
1RFS [94]	1	Rieske soluble fragment from spinach	1.83
1PPJ [95]	1	Bovine cytochrome bc1 complex with stigmatellin and antimycin	2.10
1PP9 [95]	1	Bovine cytochrome bc1 complex with stigmatellin and antimycin bound	2.10
1EZV [96]	1	Structure of the yeast cytochrome bc1 complex co-crystallized with an antibody fv-fragment	2.30
1KB9 [97]	1	Yeast cytochrome bc1 complex	2.30
107N [98]	2	Naphthalene 1,2-dioxygenase, ternary complex with dioxygen and indole	1.40
1VM9 [99]	2	The X-Ray structure of the Cys84Ala Cys85Ala double mutant of the [2Fe-2S] Ferredoxin subunit of toluene-4- monooxygenase from <i>Pseudomonas mendocina</i> Kr1	1.48
1FQT [100]	2	Crystal structure of the Rieske-type Ferredoxin associated with biphenyl dioxygenase	1.60
107G [98]	2	Naphthalene 1,2-dioxygenase with naphthalene bound in the active site	1.70
107M [98]	2	Naphthalene 1,2-dioxygenase, binary complex with dioxygen	1.75
107P [98]	2	Naphthalene 1,2-dioxygenase, product complex	1.95
1NDO [101]	2	Naphthalene 1,2-Dioxygenase Non-Heme Iron Dioxygenase	2.25
1NYK [44]	3	Crystal structure of the Rieske protein from <i>Thermus thermophilus</i>	1.31
1G8K [41]	3	Crystal structure analysis of arsenite oxidase from <i>Alcaligenes faecalis</i>	1.64
1G8J [41]	3	Crystal structure analysis of arsenite oxidase from <i>Alcaligenes faecalis</i>	2.03

Tableau 6.2 : Sélection des structures cristallographiques de protéines Rieske

Lors de la réduction des protéines Rieske, l'électron supplémentaire se localise sur l'atome de fer portant les ligands histidinyles (de type azoté) [102-104] ce qui définit donc ce dernier comme le site ferreux du cluster fer-soufre. Dans la mesure où les variations de géométrie du site ferrique (noté 1) sont supposées avoir une faible influence sur la structure électronique des agrégats fer-soufre étudiés, nous nous sommes donc exclusivement intéressée à l'étude des paramètres structuraux du site ferreux (noté 2) de ces clusters. Nous avons porté toute notre attention sur deux facteurs géométriques en particulier : les angles dièdres $\Omega_{1,2}(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$ et les angle dits de "balancement" $\Phi_{1,2}(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N})$ comme le présente le tableau 6.3.

Réf. PDB	$\Omega_1(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$	$\Omega_2(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$	$\Phi_1(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$	$\Phi_2(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$	$\Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N})$
1JM1	171.3	92.3	130.4	137.4	92.2
1RIE	165.4	92.3	128.3	141.1	90.6
1RFS	174.3	94.9	132.2	137.2	90.6
1PPJ	167.3	90.1	129.8	136.9	93.3
1PP9	167.7	91.1	140.9	131.1	88.0
1EZV	165.6	102.9	125.7	135.3	99.0
1KB9	166.3	101.7	127.6	135.6	96.8
107N	176.0	111.0	132.6	137.8	89.6
1VM9	174.5	94.5	130.8	142.8	86.4
1FQT	168.1	103.6	129.3	134.8	95.9
107G	176.3	109.9	133.2	138.3	88.5
107M	177.6	110.2	134.5	137.9	87.6
107P	178.3	104.8	131.2	137.3	91.5
1NDO	178.2	107.6	130.2	139.6	90.2
1NYK	176.9	98.3	130.1	135.5	94.4
1G8K	168.7	92.9	126.7	135.4	97.9
1G8J	176.4	97.4	120.5	135.1	104.4

Tableau 6.3 : Paramètres structuraux des clusters [2Fe-2S] issus de protéines Rieske

Au sein du tableau 6.3, nous avons repéré en gras les valeurs minimales et maximales admises par les angles dièdres et par les angles de balancement. Ceci nous permet d'établir les plages de variation respectives de ces angles :

■ Angles dièdres

$$165,4^\circ < \Omega_1(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C}) < 178,3^\circ \rightarrow \text{plage angulaire de } 13^\circ$$

$$90,1^\circ < \Omega_2(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C}) < 111,0^\circ \rightarrow \text{plage angulaire de } 21^\circ$$

■ Angles de balancement

$$120,5^\circ < \Phi_1(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N}) < 140,9^\circ \rightarrow \text{plage angulaire de } 20^\circ$$

$$131,1^\circ < \Phi_2(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N}) < 142,8^\circ \rightarrow \text{plage angulaire de } 11^\circ$$

Pour cette étude, nous aurons besoin de définir un autre paramètre géométrique, l'angle total de balancement (N-Fe₂-N) : $\Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N}) = 360^\circ - [\Phi_1(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N}) + \Phi_2(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N})]$. La variation admise par cet angle est de 18° ($86,4^\circ < \Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N}) < 104,4^\circ$).

Ceci nous amène maintenant à étudier l'impact de ces facteurs géométriques sur la structure électronique et sur le tenseur \tilde{g} des clusters fer-soufre de type Rieske. Pour ce faire, nous avons adopté une démarche similaire à celle de Gambarelli et Mouesca [91]. Nous avons construit un modèle simple d'agrégat $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ en se basant sur les données de structure cristallographique de la seule protéine Rieske ayant pu être obtenue à l'état réduit (PDB : 1JM1, résolution : 1.1 Å). Nous en avons extrait le cluster fer-soufre et nous avons substitué les ligands histidines et cystéinyles de l'agrégat par des ligands imidazolates et méthylthiols. La figure 6.23 représente le système $(\text{SMe})_2[\text{Fe}_2\text{S}_2](\text{Imid})_2$ ainsi obtenu.

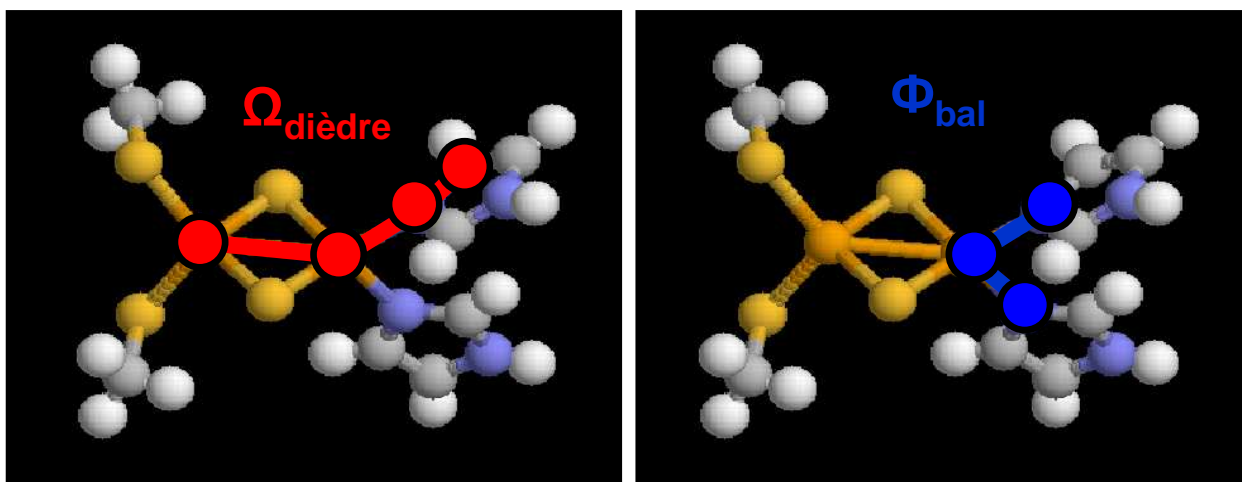


Figure 6.23 : Modèle simplifié du centre $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ de type Rieske

- Impact de l'angle dièdre $\Omega(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$

Lors de la section précédente, nous avons présenté l'étude réalisée par Gambarelli et Mouesca : celle-ci était basée sur l'impact de l'angle dièdre pour ce qui concerne les variations de composantes de tenseur \tilde{g} au sein des systèmes de type ferrédoxines. On se souvient que la variation de cet angle dièdre influençait le positionnement des paires libres des atomes de soufre ligands ce qui modulait la propriété physique étudiée. On s'est donc demandé dans quelle mesure un tel effet ne pouvait pas également se produire dans les agrégats fer-soufre de type Rieske via le positionnement relatif des orbitales π associées au cycle d'histidine ou d'imidazole. Pour ce faire, nous avons tout d'abord posé $\Omega_1 = 180^\circ$ et $\Omega_2 = \Omega$ pour ce qui concerne les deux angles dièdres $(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$ relatifs au site ferreux. Nous avons ensuite effectué le calcul de la structure électronique du modèle précédemment introduit en faisant varier la valeur de l'angle Ω_2 entre 0° et 180° .

Les résultats obtenus à l'issue de ces calculs sont résumés dans le tableau 6.4 : celui-ci présente les compositions respectives en orbitales d de la dernière orbitale occupée (HOMO) et de la première orbitale moléculaire vacante (LUMO).

Le premier constat que nous pouvons établir à partir de ce tableau est que le modèle établi par Bertrand *et al.* [75] pour la description des agrégats fer-soufre de type Rieske n'est pas remis en cause : l'orbitale moléculaire accueillant l'électron réducteur (HOMO) est exclusivement décrite comme une combinaison linéaire des orbitales $|dz^2\rangle$ et $|dx^2 - y^2\rangle$ pour l'ensemble des valeurs prises par l'angle dièdre $\Omega(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$.

$\Omega(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$	%dz ² HOMO	%dx ² -y ² HOMO	%dxy LUMO
0	48,00	33,15	17,65
10	47,81	32,81	20,70
20	46,82	32,13	22,44
30	45,34	31,49	15,61
40	43,96	30,51	27,52
50	43,10	29,74	32,97
60	42,89	29,22	35,57
70	42,85	28,72	36,91
80	42,85	26,36	38,49
90	43,81	28,29	38,81
100	43,88	28,18	39,97
110	43,95	28,37	38,72
120	44,29	28,83	36,26
130	44,51	29,42	34,64
140	44,63	30,05	34,60
150	45,38	30,82	32,51
160	45,54	31,00	43,82
170	46,13	31,46	48,34
180	48,01	33,19	47,21

Tableau 6.4 : Structure électronique de l'ion ferreux

Si l'on restreint maintenant la plage de variation de l'angle $\Omega(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$ entre 60° et 120° et que l'on représente la composition en orbitale $|dxy\rangle$ de la LUMO en fonction de la composition en orbitale $|dx^2 - y^2\rangle$ de la HOMO, on constate que l'on obtient une anticorrélation formelle comme le montre le graphe de la figure 6.24

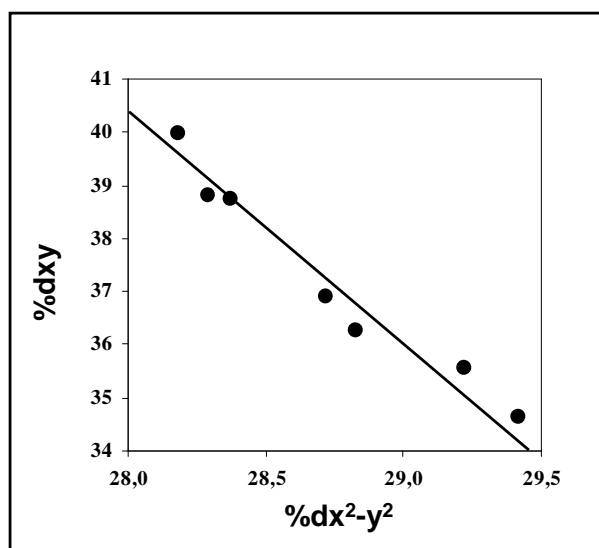


Figure 6.24 : Composition de la LUMO versus composition de la HOMO

Etant donné l'existence d'un élément de matrice $\langle 0|L_i|n \rangle$ entre les orbitales $|dx^2 - y^2\rangle$ et $|dxy\rangle$ définissant la LUMO comme première orbitale moléculaire contribuant au tenseur \tilde{g} de l'agrégat fer-soufre et les faibles variations observées dans la composition de la HOMO, on peut dès à présent supposer que la variation du paramètre géométrique étudié aura une faible influence sur le tenseur \tilde{g} du centre [2Fe-2S] de type Rieske.

Dans le but de confirmer cette hypothèse, nous avons effectué le calcul du tenseur \tilde{g} du centre [2Fe-2S] de type Rieske. De nouveau, nous avons utilisé le modèle d'agrégat précédemment mis en place et nous avons fait varier l'angle $\Omega(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$ entre 60° et 120° . Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6.5 et en figure 6.25.

$\Omega(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$	$g_y (g_1)$	$g_z (g_2)$	$g_x (g_3)$
60	2,015	1,962	1,956
70	2,015	1,963	1,956
80	2,014	1,963	1,956
90	2,014	1,963	1,956
100	2,014	1,963	1,956
110	2,014	1,963	1,956
120	2,014	1,962	1,956

Tableau 6.5 : Valeurs des composantes principales de tenseur \tilde{g} du centre [2Fe-2S]

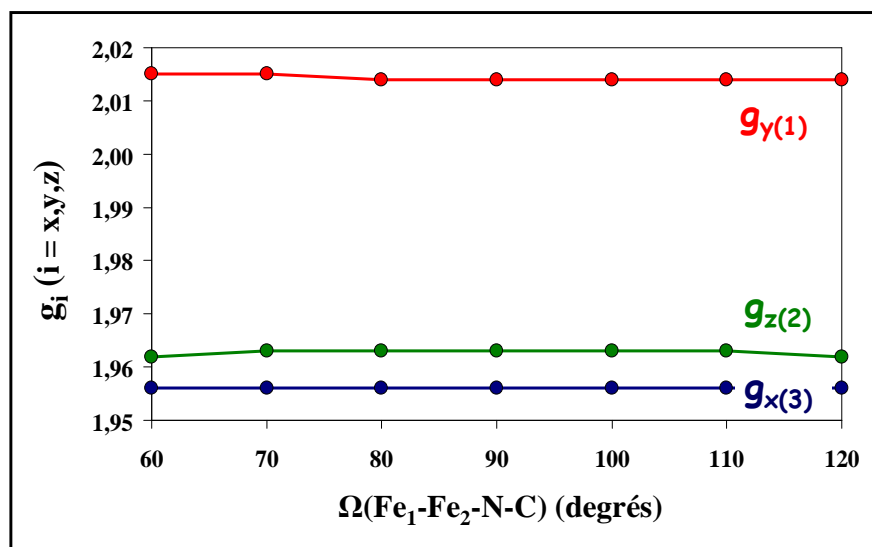


Figure 6.25 : Tenseur \tilde{g} du centre [2Fe-2S] comme fonction de l'angle $\Omega(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$

Nous sommes donc en mesure de confirmer que la variation de l'angle dièdre $\Omega(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$ ne permet pas de rendre compte de la variation de composantes de tenseur \tilde{g} du centre fer-soufre de type Rieske : ce facteur géométrique va influencer la seconde sphère de coordination de l'ion ferreux et ne générera que des effets de second ordre. Cet angle n'est donc pas le paramètre structural pertinent permettant de rationaliser les modifications de propriétés spectroscopiques pour les agrégats fer-soufre considérés. Qu'en est-il maintenant de l'angle total de balancement (N-Fe₂-N)?

- Impact de l'angle de balancement $\Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N})$

Pour cette étude, nous avons effectué le calcul de la structure électronique du modèle précédemment introduit en faisant varier la valeur de l'angle Φ entre 60° et 130° . Les résultats obtenus à l'issue de ces calculs sont résumés dans le tableau 6.6 qui présente les compositions respectives en orbitales d de la HOMO et de la LUMO.

$\Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N})$	% dz^2 HOMO	% dx^2-y^2 HOMO	% dxy LUMO
132.2	61,70	4,12	62,83
127.2	60,47	6,04	60,03
122.2	58,23	8,30	56,34
117.2	54,97	10,93	51,80
112.2	52,70	13,53	46,18
107.2	50,75	17,69	50,78
102.2	45,78	21,15	43,98
97.2	49,17	25,30	47,93
92.2	43,81	28,29	38,81
87.2	36,99	29,90	39,54
82.2	35,98	33,90	25,50
72.2	27,85	37,34	6,20
62.2	26,45	44,42	0,00

Tableau 6.6 : Structure électronique de l'ion ferreux

Comme nous l'avons observé lors de la précédente étude, la HOMO est décrite comme une combinaison linéaire des orbitales $|dz^2\rangle$ et $|dx^2 - y^2\rangle$ pour l'ensemble des valeurs prises par l'angle $\Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N})$ ce qui valide de nouveau le modèle établi par Bertrand *et al.* [75]. Pour l'ensemble de la gamme angulaire étudiée, on obtient également une anticorrélation formelle pour ce qui concerne la variation de composition en orbitale $|dxy\rangle$ de la LUMO en fonction de la variation de composition en orbitale $|dx^2 - y^2\rangle$ de la HOMO. Cependant, les fortes variations de composition de la HOMO nous permettent d'envisager une possible influence du paramètre géométrique étudié sur le tenseur \tilde{g} du centre [2Fe-2S] de type Rieske.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons donc effectué le calcul du tenseur \tilde{g} du centre [2Fe-2S] de type Rieske en faisant varier l'angle $\Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N})$ entre 70° et 110° . Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6.7 et en figure 6.28.

$\Omega(\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-N-C})$	(g_2-g_3)	$g_y (g_1)$	$g_z (g_2)$	$g_x (g_3)$
77,2	-0,009	2,018	1,957	1,966
82,2	0,004	2,014	1,961	1,957
87,2	0,008	2,017	1,965	1,957
92,2	0,015	2,013	1,965	1,950
97,2	0,021	2,011	1,967	1,946
102,2	0,032	2,005	1,968	1,936
107,2	0,038	1,993	1,971	1,933

Tableau 6.7 : Valeurs des composantes principales de tenseur \tilde{g} du centre [2Fe-2S]

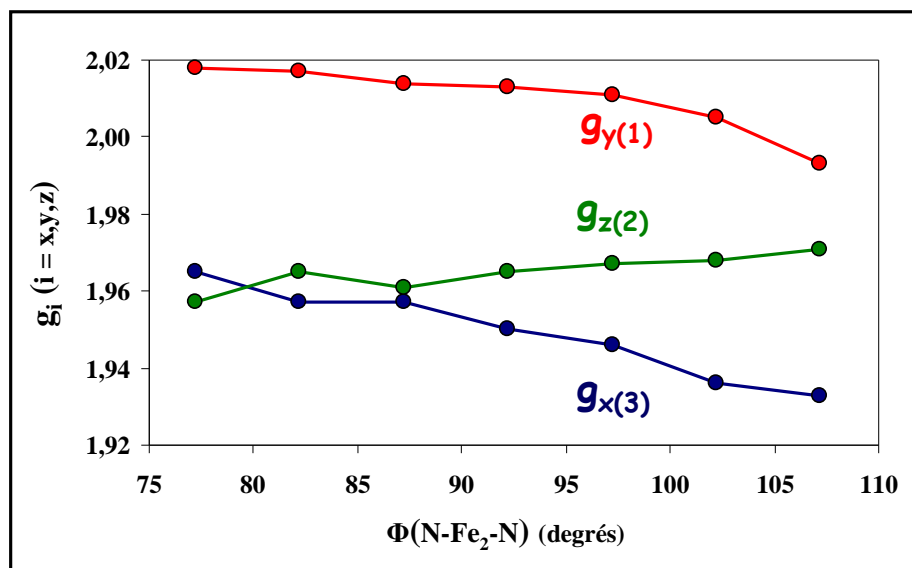


Figure 6.26 : Tenseur \tilde{g} du centre [2Fe-2S] comme fonction de l'angle $\Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N})$

On peut constater que l'on obtient bien une variation des trois composantes de tenseur \tilde{g} du cluster [2Fe-2S] en fonction du paramètre structural qu'est l'angle total de balancement $\Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N})$. Qu'en est-il maintenant de la représentation graphique de cette variation lorsque l'on remplace l'angle $\Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N})$ par le paramètre empirique $(g_2 - g_3)$ issu de la simple différence entre les deux plus basses valeurs des composantes principales de tenseur \tilde{g} ?

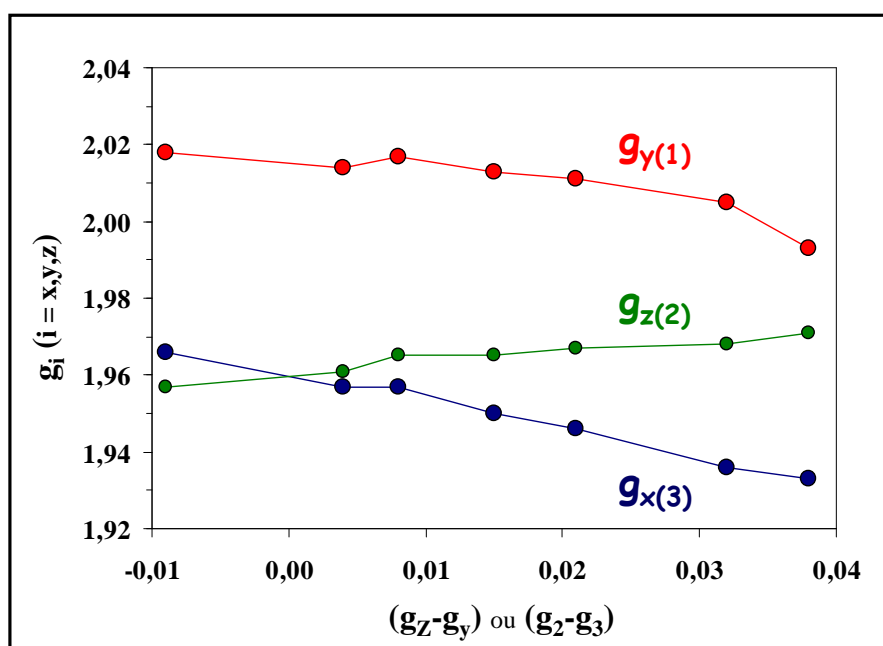


Figure 6.27 : Tenseur \tilde{g} du centre [2Fe-2S] comme fonction de $(g_2 - g_3)$

Les résultats présentés en figure 6.29 nous permettent ainsi de valider notre approche pour le calcul du tenseur \tilde{g} des centres fer-soufre de type Rieske : nous obtenons, en effet, une corrélation du type g_x, g_y, g_z (ou g_1, g_2, g_3) = $f(g_x - g_y)$ (ou $f(g_2 - g_3)$) identique à celle qui avait été proposée par Bertrand *et al.*.

Au final, les représentations graphiques de la variation des trois composantes de tenseur \tilde{g} du cluster [2Fe-2S] en fonction du paramètre empirique (g_2-g_3) ou du paramètres structural $\Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N})$ sont analogues. Nous pouvons donc établir une corrélation formelle entre ces deux facteurs comme le montre la figure 6.30.

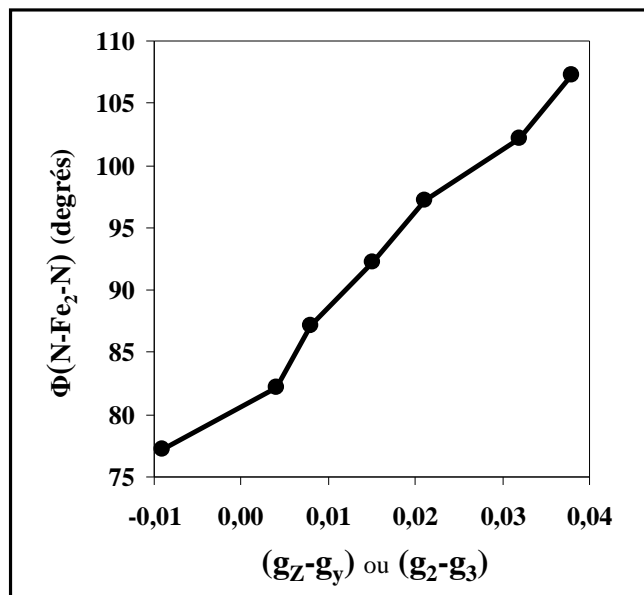


Figure 6.28 : Angle $\Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N})$ comme fonction de (g_2-g_3)

En conclusion à cette étude, nous pouvons confirmer que la variation de l'angle total de balancement $\Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N})$ est à l'origine de la variation des composantes principales de tenseur \tilde{g} des centres fer-soufre de type Rieske. Ce facteur géométrique va permettre de rendre compte des distorsions d'environnement de l'ion ferreux : il va donc influencer la première sphère de coordination du site métallique réduit, ce qui induira des effets de premier ordre quant à sa structure électronique. Cet angle est bien le paramètre structural pertinent permettant de rationaliser les modifications de propriétés spectroscopiques des agrégats fer-soufre étudiés.

En adoptant une démarche analogue à celle de Gambarelli et Mouesca lors de leur étude des propriétés électroniques de centres fer-soufre de type ferrédoxine, nous avons pu clairement établir un lien magnéto-structural justifiant ainsi la variation de l'une des propriétés physiques caractéristiques des centres [2Fe-2S] issus de protéines Rieske. Nos résultats ont donc démontré qu'il était possible de rationaliser la relation empirique g_x, g_y, g_z (ou g_1, g_2, g_3) = $f(g_x - g_y)$ (ou $f(g_2 - g_3)$) établi par Bertrand *et al.*. Cette relation étant liée à un modèle théorique de calcul du tenseur \tilde{g} mis en place par ces mêmes auteurs, nous allons donc nous intéresser aux bases mêmes de ce modèle et montrer quelles en sont ses limites.

VI.2.2.ii Limites du modèle de Bertrand *et al.*

Avant toute autre chose, nous allons entamer cette section en rappelant que les relations de base qui sont utilisées par Bertrand *et al.* [75] pour prédire la variation des trois composantes principales du tenseur \tilde{g} dans les centres fer-soufre de type Rieske ont été introduites dans les équations 6.1-6.3. A partir de ces expressions et grâce aux corrélations empiriques g_x, g_y, g_z (ou g_1, g_2, g_3) = $f(g_x - g_y)$ (ou $f(g_2 - g_3)$), les auteurs ont pu accéder aux valeurs des transitions optiques Δ_{ij} (avec $i, j = x, y, z$) correspondant aux écarts d'énergie entre les différents états orbitaux et l'état fondamental de l'ion ferreux. En effet, chacune de ces corrélations étant assimilable à une droite, leurs pentes respectives sont donc proportionnelles au paramètre Δ_{ij} . Les valeurs proposées par les auteurs sont les suivantes : $\Delta_{xy} \approx 0,08$ eV (≈ 650 cm⁻¹), $\Delta_{yz} \approx 0,24$ eV (≈ 1900 cm⁻¹) et $\Delta_{xz} \approx 1,86$ eV (≈ 15000 cm⁻¹).

Dans ce qui suit, nous allons démontrer de manière numérique que la procédure adoptée par les auteurs pour accéder aux valeurs des paramètres Δ_{ij} est inadéquate puisque ces paramètres sont eux-mêmes dépendants de la variation du facteur θ mesurant le taux de mélange des deux orbitales d décrivant l'état fondamental de l'ion ferreux. Pour ce faire, nous allons proposer une démarche alternative permettant d'évaluer les transitions optiques issues de calculs théoriques utilisant la méthode DFT et l'approche de symétrie brisée.

Afin de pouvoir comparer directement notre méthodologie et celle adoptée par Bertrand *et al.*, nous allons décrire l'état fondamental de l'ion ferreux à l'aide d'une orbitale moléculaire (la HOMO notée $|\varphi_0\rangle$) correspondant à une simple combinaison linéaire des orbitales $|dz^2\rangle$ et $|dx^2 - y^2\rangle$, dont les poids respectifs α_0 et β_0 sont tels que ($\alpha_0^2 + \beta_0^2 = 1$) :

$$|\varphi_0\rangle = \alpha_0 |dz^2\rangle + \beta_0 |dx^2 - y^2\rangle \quad (6.6)$$

De plus, nous faisons l'hypothèse que seules trois orbitales moléculaires vont contribuer au tenseur \tilde{g} du système étudié : il s'agit des OM normalisées qui admettent des éléments de matrice $\langle 0 | L_i | n \rangle$ non-nuls avec la HOMO ce qui suppose que leur composition en orbitale $|dxy\rangle, |dyz\rangle$ et $|dxz\rangle$ est majoritaire.

A l'aide de l'équation 6.5, nous définissons alors les trois composantes individuelles de tenseur \tilde{g} du centre fer-soufre comme suit :

$$\begin{cases} g_x \approx g_x^0 - \frac{2\xi_{Fe} \cdot a_{YZ}}{3E_{YZ}} \\ g_y \approx g_y^0 - \frac{2\xi_{Fe} \cdot a_{XZ}}{3E_{XZ}} \\ g_z \approx g_z^0 - \frac{2\xi_{Fe} \cdot a_{XY}}{3E_{XZ}} \end{cases} \quad (6.7)$$

Les quantités g_i^0 sont de l'ordre de $2,02 \pm 0,02$ et sont définies comme suit : $g_i^0 \approx g_e + \Delta g_{iso}$.

Les énergies E_{ij} sont les énergies des transitions optiques entre orbitales moléculaires à caractère métallique et les coefficients $\{a_{ij}\}$ sont les poids respectifs des orbitales d dans les orbitales moléculaires (O.M) issues du calcul de la structure électronique effectué sur le dimère fer-soufre.

Une équivalence formelle entre les expressions de l'équation 6.7 et celles du modèle de Bertrand *et al.* est obtenue via les relations simplifiées suivantes :

$$\begin{cases} 0.8 \times (\sqrt{3}\alpha_0 + \beta_0)^2 \equiv a_{YZ} \\ 0.8 \times (\sqrt{3}\alpha_0 - \beta_0)^2 \equiv a_{XZ} \\ 0.8 \times 4\beta_0^2 \equiv a_{XY} \end{cases} \quad (6.8)$$

Nous précisons que le facteur 0,8 de l'équation 6.13 est un facteur de réduction qui prend en compte la contribution des ligands aux OM. Ce terme reflète donc le caractère covalent des OM.

Lors de la section précédente, nous avons établi un lien magnéto-structural entre les variations de composantes individuelles de tenseur \tilde{g} et la variation de l'angle total de balancement $\Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N})$. Nous nous sommes donc intéressée à l'impact que pourrait avoir ce facteur géométrique sur l'ensemble des paramètres définissant la structure électronique du centre fer-soufre de type Rieske, à savoir les différents coefficients $\{a_{ij}\}$ et les énergies de transitions optiques E_{ij} . Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans le tableau 6.8 et nous rappelons que le calcul des énergies E_{ij} (notées $E_{ij}(\text{SL})$) est réalisé à l'aide de la méthode de l'état de transition de Slater. Nous précisons également que le modèle d'agrégat fer-soufre utilisé pour cette étude est identique à celui mis en place précédemment (système $(\text{SMe})_2[\text{Fe}_2\text{S}_2](\text{Imid})_2$ étudié à l'état réduit et issu de données de structure cristallographique, fichier PDB : 1JM1, résolution : 1.1 Å).

Ω	α_0	β_0	a_{xy}	a_{xz}	a_{yz}	$E_{xy}(\text{SL})$	$E_{xz}(\text{SL})$	$E_{yz}(\text{SL})$	g_y (g_1)	g_z (g_2)	g_x (g_3)
90	0,772	0,636	1,293	0,393	3,113	0,377	0,807	1,106	2,008	1,904	1,922
91	0,778	0,628	1,264	0,414	3,123	0,372	0,801	1,091	2,007	1,905	1,920
92	0,785	0,619	1,227	0,439	3,134	0,368	0,806	1,091	2,006	1,907	1,919
93	0,784	0,620	1,203	0,456	3,141	0,361	0,789	1,060	2,005	1,908	1,916
94	0,796	0,605	1,173	0,479	3,149	0,356	0,782	1,045	2,004	1,909	1,914
95	0,802	0,598	1,144	0,500	3,156	0,350	0,776	1,030	2,003	1,910	1,912
96	0,807	0,590	1,115	0,522	3,163	0,345	0,770	1,014	2,002	1,912	1,911
97	0,813	0,582	1,085	0,545	3,169	0,340	0,769	1,009	2,001	1,913	1,910
98	0,819	0,574	1,054	0,571	3,176	0,334	0,758	0,984	2,000	1,916	1,907
99	0,825	0,566	1,025	0,595	3,181	0,328	0,752	0,969	1,999	1,915	1,905
100	0,830	0,558	0,996	0,619	3,185	0,323	0,746	0,953	1,998	1,917	1,904

Tableau 6.8 : Paramètres de structure électronique du centre [2Fe-2S]

On vérifie tout d'abord que les quantités $\{g_i\}$ et les coefficients $\{a_{ij}\}$ sont linéairement entre eux :

$$\begin{cases} g_{x(2)} \approx -0,5550 \times a_{YZ} + 0,6471 & (R^2 = 0,978) \\ g_{y(1)} \approx 0,0192 \times a_{XZ} + 2,0124 & (R^2 = 0,168) \\ g_{z(3)} \approx -0,2614 \times a_{XY} + 2,080 & (R^2 = 0,829) \end{cases} \quad (6.9)$$

Si l'on assimile chacune de ces corrélations de l'équation 6.9 à une droite, leurs pentes respectives sont donc proportionnelles au paramètre E_{ij} . Nous obtenons donc : $E_{xy} \approx 0,75$ eV (≈ 6053 cm⁻¹), $E_{xz} \approx 0,76$ eV (≈ 6103 cm⁻¹) et $E_{yz} \approx 0,13$ eV (≈ 1050 cm⁻¹). A l'aide du tableau 6.8, on constate que ces valeurs sont totalement différentes de celles qui sont issues des calculs DFT. Ce résultat était d'autant plus prévisible que les trois énergies $E_{ij}(SL)$ tout comme les coefficients $\{a_{ij}\}$ sont eux-mêmes fonction de l'angle $\Phi(N-Fe_2-N)$.

Ceci démontre donc que les valeurs de transitions optiques obtenues Bertrand *et al.* (tout comme celles que nous venons de déterminer ci-dessus) sont en réalité des valeurs moyennes d'énergies que nous noterons $\langle E_{ij} \rangle$ dans la suite de cette étude. Il n'y a aucun caractère physique quant aux paramètres énergétiques qui ont été déterminés par ces auteurs puisque ceux-ci ne tiennent pas compte des changements de conformation du site ferreux induits par la variation de l'angle $\Phi(N-Fe_2-N)$ au sein des différentes clusters fer-soufre étudiés. Ceci nous permet donc d'affirmer que la procédure adoptée par les auteurs pour accéder aux énergies des transitions optiques est inadaptée de ce point de vue et que ces auteurs ne peuvent donc pas traiter dans leur intégralité certaines des propriétés physiques des systèmes étudiés.

Par ailleurs, on peut aisément vérifier que les quantités $\{E_{ij}(SL)\}$ et $\{a_{ij}\}$ sont linéairement corrélées entre elles :

$$E_{ij}(SL) \approx C_{ij} \times a_{ij} + E_{ij}^0 \Rightarrow \begin{cases} E_{xy}(SL) \approx +0,1843 \times a_{xy} + 0,1396 & (R^2 = 0,999) \\ E_{xz}(SL) \approx -0,2793 \times a_{xz} + 0,9183 & (R^2 = 0,968) \\ E_{yz}(SL) \approx -2,1263 \times a_{yz} + 7,7377 & (R^2 = 0,971) \end{cases} \quad (6.10)$$

Intéressons à la première des corrélations établies ci-dessus et notons E_{xy}^0 son ordonnée à l'origine. Lorsque l'on dérive l'expression de la composante g_z établie par Bertrand *et al.* (équation 6.3), nous obtenons la pente suivante :

$$g_z \approx g_z^0 - \frac{2\xi_{Fe} \cdot a_{xy}}{3 \langle E_{xy} \rangle} \Rightarrow \frac{\partial g_z}{\partial a_{xy}} \approx - \frac{2\xi_{Fe}}{3 \langle E_{xy} \rangle} \quad (6.11)$$

Si l'on effectue la même opération en combinant les équation 6.9 et 6.10, nous obtenons alors la pente suivante :

$$g_z \approx g_z^0 - \frac{2\xi_{Fe} \cdot a_{xy}}{3E_{xy}(SL)} \Rightarrow \frac{\partial g_z}{\partial a_{xy}} \approx - \frac{2\xi_{Fe} E_{xy}^0}{3E_{xy}(SL)^2} \quad (6.12)$$

Si on égalise maintenant les équations 6.11 et 6.12, nous pouvons relier l'expression correcte de la pente (équation 6.12) avec celle de la pente apparente (équation 6.11) :

$$E_{xy}(SL) \approx \left(\langle E_{xy} \rangle \times E_{xy}^0 \right)^{1/2} \quad (6.13)$$

De manière plus générale, nous pouvons réécrire l'équation ci-dessus comme suit :

$$E_{ij}(SL) \approx \left(\langle E_{ij} \rangle \times E_{ij}^0 \right)^{1/2} \text{ avec } i, j = x, y, z \quad (6.14)$$

Si l'on applique cette méthode de détermination des énergies des transitions optiques en utilisant les ordonnées à l'origine issues de l'équation 6.10 et les valeurs moyennes d'énergies que nous avons précédemment déterminées, nous obtenons alors $E_{xy}(SL) \approx 0,33$ eV, $E_{xz}(SL) \approx 0,83$ eV et $E_{yz}(SL) \approx 1,00$ eV. Ces trois valeurs d'énergies sont maintenant en bon accord avec celles qui sont issues des calculs DFT.

Il serait également tentant d'appliquer cette méthode en utilisant les valeurs moyennes d'énergies prédites par le modèle de Bertrand *et al.* mais il ne semble guère raisonnable de vouloir de transférer les paramètres issus de calculs DFT (E_{ij}^0) à ceux provenant de l'expérience ($\langle E_{ij} \rangle$) et ce, en raison de la trop grande simplicité de notre démarche. En effet, il est important de noter que les quantités E_{ij}^0 vont dépendre de la manière dont on définit les coefficients $\{a_{ij}\}$ de l'équation 6.8 et du point de vue des calculs DFT, il y a davantage d'orbitales moléculaires pouvant contribuer au tenseur \tilde{g} des systèmes étudiés que nous n'en avons sélectionnées au sein de notre modèle. De plus, on constate que les valeurs de composantes de tenseur \tilde{g} (tout comme la valeur moyenne g_{av}) que nous avons calculées sont plus élevées que ne le prédit l'expérience. Etant donné que ces quantités sont directement liées à la manière dont on va évaluer les énergies des transitions optiques, cela peut laisser penser que la méthode de l'état de transition de Slater n'est peut-être pas la plus adaptée. Dans le but de répondre à cette interrogation, nous allons utiliser des méthodes de calculs alternatives à cette dernière et ceci va faire l'objet de la section qui suit.

VI.2.2.iii Paramétrisation du calcul de tenseur \tilde{g}

Nous rappelons que la valeur moyenne de tenseur \tilde{g} des centres [2Fe-2S] à l'état réduit issus de protéines Rieske est de 1,91 [76-84], cette quantité correspondant au tiers de la somme des trois composantes individuelles : $g_{av} = (g_{y(1)} + g_{z(2)} + g_{x(3)})/3$. Jusqu'à présent, l'ensemble des calculs que nous avons effectués sur les clusters fer-soufre précités nous ont conduit à des valeurs moyennes de tenseur \tilde{g} largement supérieures à celle attendue par l'expérience : respectivement, $g_{av} \approx 1.97$ (tableaux 6.5 et 6.7) et $g_{av} \approx 1.94$ (tableau 6.8). Dans la mesure où le calcul du tenseur \tilde{g} fait appel à une évaluation précise des énergies de transitions optiques, nous supposons que le désaccord calculs-expérience que nous obtenons est probablement dû à une surestimation de ces énergies ce qui est directement lié à la méthode de calcul que nous avons utilisée pour y accéder. Jusqu'à présent, nous avons exclusivement faire appel à la méthode DFT associée à celle de l'état de transition de Slater pour le calcul des différences d'énergies entre deux niveaux électroniques successifs. Nous allons donc nous intéresser à des méthodes alternatives à ces dernières et nous allons tenter d'évaluer les propriétés optiques des clusters fer-soufre de type Rieske en utilisant, d'une part, la méthode TD-DFT et d'une autre part, la méthode DFT hybride associées à des fonctionnelles contenant un certain pourcentage d'échange Hartree-Fock (HF) explicite.

- Utilisation de la méthode TD-DFT

Nous rappelons tout d'abord que cette méthode est la plus adaptée pour la modélisation de propriétés optiques et notamment pour ce qui est du calcul des simples excitations au sein de systèmes à couche fermée. Nous avons ainsi fait appel à cette technique pour calculer les transitions électroniques au sein du cluster fer-soufre de type Rieske. Nous avons utilisé un modèle simplifié de cluster [2Fe-2S] : (le système $(SMe)_2[Fe_2S_2](NH_3)_2$ issu de données de structure cristallographique, fichier PDB : 1JM1, résolution : 1.1 Å) que nous avons étudié dans son état oxydé. En effet, le logiciel de calcul ADF n'ayant pas implémenté la méthode TD-DFT dans son intégralité, nous n'avons pas eu la possibilité d'étudier le système précité dans son état réduit en raison de la présence d'un nombre impair d'électrons.

Le tableau suivant présente les résultats comparatifs des énergies des transitions du type (métal-ligand) obtenues par la méthode de l'état de transition de Slater, d'une part, et par la méthode TD-DFT, d'autre part. Les indices référencés dans le tableau ci-dessous renvoient au classement par énergie croissante des orbitales moléculaires (OM) impliquées dans les transitions électroniques ainsi calculées.

Transition	E_{Slater} (eV)	$E_{\text{TD-DFT}}$ (eV)
53-54	0,227	0,118
53-55	0,505	0,461
53-56	0,958	1,016
53-57	1,027	1,113
53-58	1,055	1,277
52-54	0,470	0,506
52-55	0,749	0,719
51-54	0,672	0,553
51-55	0,944	0,896

Tableau 6.9 : Comparaison des deux méthodes de calcul

La figure 6.31 représente les énergies de transition électronique obtenues par la méthode de l'état de transition de Slater en fonction des énergies obtenues par la méthode TD-DFT.

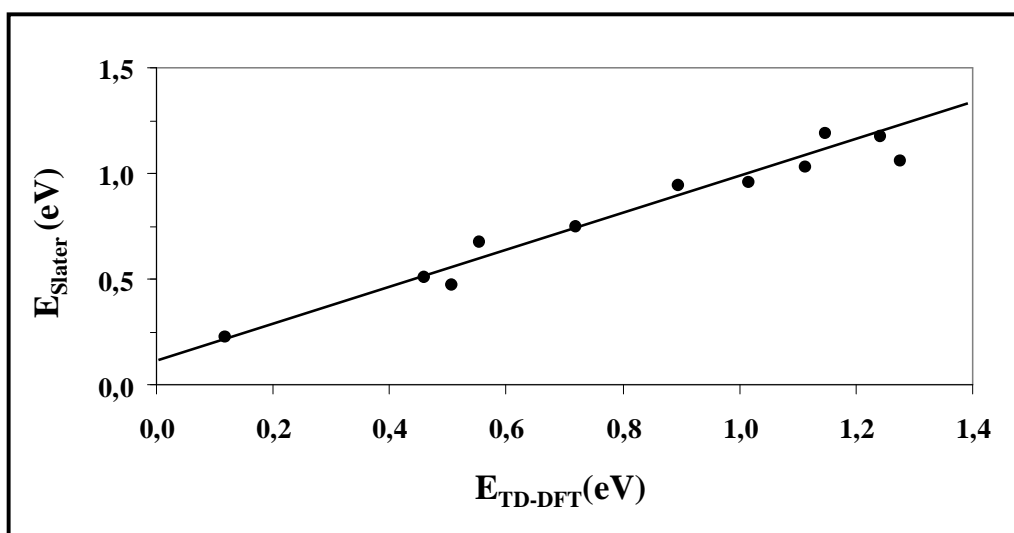


Figure 6.29 : Méthode de l'état de transition de Slater versus méthode TD-DFT

On constate que les énergies calculées à l'aide des deux méthodes sont linéairement corrélées entre elles selon l'équation suivante :

$$E_{\text{Slater}} = 0,814 \times E_{\text{TD-DFT}} + 0,146 \quad R^2 = 0,951 \quad (6.15)$$

Ceci signifie donc que la méthode TD-DFT n'est pas la solution au problème initial de probable surestimation des énergies de transitions électroniques puisque cette méthode fournit des valeurs d'énergies du même ordre de grandeur que celles issues de calculs utilisant la méthode l'état de transition de Slater. Qu'en est-il à présent de ce constat lorsque l'on fait appel à la méthode de l'état de transition de Slater en utilisant la méthode DFT hybride ?

- Utilisation de la méthode DFT hybride

Nous allons recourir à cette méthode dans le but de pouvoir abaisser les valeurs des énergies associées à l'ensemble des transitions optiques relatives au centre fer-soufre de type Rieske.

Pour commencer, nous nous sommes intéressée au calcul des propriétés optiques du centre [2Fe-2S] de type Rieske et à l'impact que pouvait avoir l'introduction d'échange HF explicite au sein de la fonctionnelle de travail. Pour ce faire, nous avons utilisé les méthodes DFT pure et hybride et nous avons fait appel à cinq potentiels d'échange corrélation contenant un pourcentage d'échange HF explicite allant de 0% à 25%. Nous avons fait appel à un modèle simple de cluster fer-soufre (le système (SMe)₂[Fe₂S₂](Imid)₂) étudié à l'état réduit et issu de données de structure cristallographique, fichier PDB : 1JM1, résolution : 1.1 Å) et nous nous sommes focalisée sur le calcul de l'énergie associée à la première transition électronique de type (métal-métal) de cet agrégat. Cette transition correspond à la différence d'énergie entre les deux orbitales moléculaires relatives au site 2 du cluster fer-soufre (l'atome de fer portant les ligands histidinyles) et dont le caractère est métallique : $|dz^2\rangle$ pour la première et $|dxy\rangle$ pour la seconde. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6.10 et en figure 6.32.

Fonctionnelle	% échange HF	E ($dz^2 \rightarrow dxy$) (eV)
BP86	0	0,365
O3LYP	12	0,350
B3LYP*	15	0,229
B3LYP	20	0,138
B1LYP	25	0,080

Tableau 6.10 : Impact de l'échange HF sur l'énergie de la transition $dz^2 \rightarrow dxy$

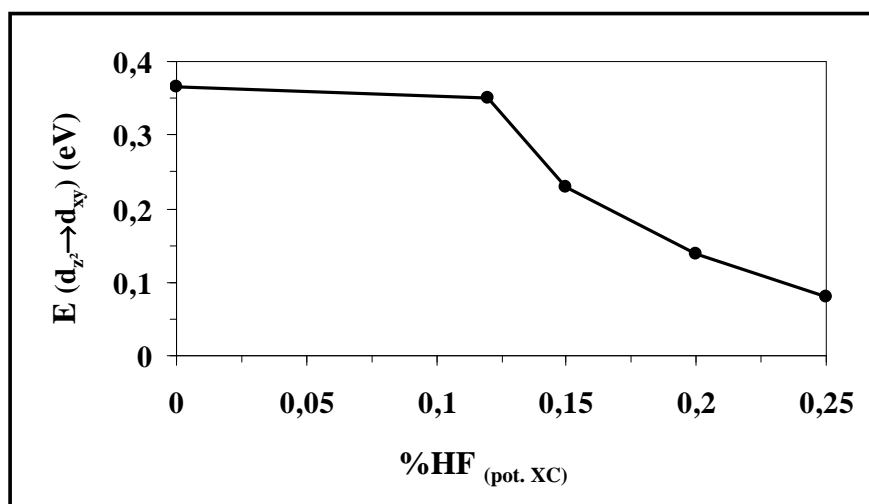


Figure 6.30 : Evaluation des propriétés optiques par différentes méthodes DFT

A l'issue de ces premiers résultats, nous constatons que la valeur de la transition optique $dz^2 \rightarrow dxy$ calculée par la méthode de l'état de transition de Slater décroît lorsque l'on augmente le pourcentage d'échange HF que contient la fonctionnelle utilisée pour le calcul DFT. Ainsi, l'évaluation des énergies associées aux transitions électroniques de type (métal-métal) est fortement dépendante du type de potentiel d'échange-corrélation que l'on utilise.

Par la suite, nous nous sommes donc intéressée à comparer la méthode DFT pure associée au potentiel d'échange-corrélation "local" BP86 et la méthode DFT hybride associée au potentiel d'échange-corrélation "non-local" B3LYP, cette dernière étant communément utilisée pour la prédiction des propriétés électroniques et magnétiques des systèmes relatifs au domaine de la chimie bioinorganique.

Nous avons choisi d'étudier le système fer-soufre de type Rieske en raison de la dissymétrie chimique que présente ce système : les ligands sont de type soufré au niveau du site ferrique et de type azoté au niveau du site ferreux. L'électron réducteur se localise donc sur un site spécifique au sein de ce système ce qui en fait un candidat de choix pour une étude théorique utilisant une approche de symétrie brisée. En effet, cette dernière localise les orbitales magnétiques dans l'espace et considère les deux centres métalliques comme des monomères en faible interaction, une situation en parfaite adéquation avec le système de type Rieske.

Nous avons de nouveau utilisé des modèles simplifiés de clusters fer-soufre : nous avons alternativement remplacé les ligands histidinyles par des ligands NH_3 , $\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_4$ (imidazole) et $\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$ (imidazole déprotoné) et nous avons substitué les ligands cystéinyles par des ligands SH et SMe (méthythiol). Tous les systèmes ont été étudiés à l'état réduit et sont construits à partir de données de structure cristallographique (fichier PDB : 1JM1, résolution : 1.1 Å).

Nous avons ensuite effectué le calcul des transitions électroniques qui sont accessibles grâce à la méthode de l'état de transition de Slater et nous avons alternativement utilisé les deux potentiels d'échange-corrélation précités. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6.11, les pourcentages indiqués correspondant au rapport des énergies B3LYP versus BP86

Modèles	Site ferreux (azoté)				Site ferrique (soufré)			
	Transition	E_{BP86}	E_{B3LYP}	%	Transition	E_{BP86}	E_{B3LYP}	%
$(\text{SH})_2[\text{Fe}_2\text{S}_2](\text{NH}_3)_2$	$\text{dz}^2 \rightarrow \text{dxy}$	0.309	0.119	39	$\text{dz}^2 \rightarrow \text{dxy}$	0.453	N.C	N.C
$(\text{SMe})_2[\text{Fe}_2\text{S}_2](\text{Imd})_2$	$\text{dz}^2 \rightarrow \text{dxy}$	0.365	0.138	38	$\text{dz}^2 \rightarrow \text{dxy}$	0.290	0.184	63
	$\text{dz}^2 \rightarrow \text{dxz}$	0.777 ^b	0.394 ^b	51				
$(\text{SMe})_2[\text{Fe}_2\text{S}_2](\text{Imd}-\text{H}^+)_2$	$\text{dz}^2 \rightarrow \text{dxy}$	0.200	0.079	40	$\text{dz}^2 \rightarrow \text{dxy}$	0.299	0.174	58

Tableau 6.11 : Energies de transitions optiques et comparaison des méthodes DFT

Pour l'ensemble des trois modèles, nous constatons que l'énergie de la transition optique $\text{dz}^2 \rightarrow \text{dxy}$ relative au site azoté que nous calculons par la méthode DFT pure est réduite de 40% lorsque l'on fait appel à la méthode DFT hybride. De manière analogue, lorsque l'on considère le cas du site soufré, l'énergie de cette même transition est réduite de 60%. Pour ce qui concerne la transition optique $\text{dz}^2 \rightarrow \text{dxz}$, relative au site azoté, nous obtenons un facteur de réduction E_{B3LYP} versus E_{BP86} de 51%. Bien que nous n'ayons pas été en mesure d'évaluer toutes les transitions optiques de ces systèmes, ceci nous amène tout de même à supposer qu'il existe un facteur de correction commun à l'ensemble des transitions électroniques de type (métal-métal) lorsque l'on considère le centre fer-soufre de type Rieske et les méthodes DFT pure/hybride.

Dans la pratique, nous n'utiliserons pas directement la fonctionnelle B3LYP pour le calcul de des énergies de transition optique car nous avons pu vérifier que ce potentiel d'échange corrélation ne permettait pas d'accéder à l'ensemble des quantités énergétiques du système étudié. A contrario, nous sommes en mesure d'évaluer toutes les énergies de transitions électroniques en utilisant la fonctionnelle BP86 associée à la méthode de l'état de transition de Slater.

Pour l'ensemble des résultats qui seront présentés par la suite, nous avons donc choisi d'effectuer les calculs de structure électronique à l'aide de la méthode DFT pure et le potentiel d'échange-corrélation BP86 sachant que nous appliquerons systématiquement un facteur de réduction commun de 50% à l'ensemble des énergies d'excitations que nous calculerons grâce à la méthode de l'état de transition de Slater. Cette calibration nous a ainsi permis de corriger la valeur moyenne de tenseur \tilde{g} que nous avons initialement surestimée : grâce au facteur correctif précité, nous calculons maintenant une valeur moyenne g_{av} de 1,91.

Nous allons clore cette section résultats en faisant un récapitulatif des conclusions auxquelles nous avons pu aboutir. En premier lieu, nous avons montré que le modèle mis en place par Bertrand *et al.* permettait de décrire la structure électronique des centres fer-soufre de type Rieske et que la variation des composantes de tenseur \tilde{g} de ces systèmes était fonction des variations de l'angle total de balancement $\Phi(\text{N-Fe}_2\text{-N})$. Nous avons pu établir un lien magnéto-structural permettant de rationaliser l'une des propriétés physiques des clusters étudiés. Nous nous sommes ensuite intéressée au calcul des énergies de transition optique de ces systèmes [2Fe-2S]. Nous avons démontré que le modèle de Bertrand *et al.* était inadapté pour la prédiction de ces quantités énergétiques et nous avons proposé une démarche alternative à celle de ces auteurs. Enfin, nous nous sommes intéressée à la valeur moyenne de tenseur \tilde{g} de ces systèmes. Nous avons constaté que nos calculs surestimaient ce paramètre.

Cela nous a donc conduit à mettre en place une nouvelle méthodologie de calcul des énergies d'excitation. La calibration ainsi mise en place consiste à appliquer d'un facteur de réduction commun à l'ensemble des énergies obtenues par la méthode de l'état de transition de Slater couplé à la méthode DFT utilisant le potentiel d'échange-corrélation BP86. Cette paramétrisation nous permet alors de calculer correctement la valeur moyenne de tenseur \tilde{g} des systèmes fer-soufre de type Rieske.

VI. 3. Tenseur \tilde{g} : nouvelle approche phénoménologique

Nous allons maintenant présenter l'étude pivot de ce travail de thèse. Nous avons mis en place un modèle phénoménologique dont l'objectif est la rationalisation des variations de deux quantités physiques caractérisant les clusters [2Fe-2S], à savoir la valeur moyenne de tenseur \tilde{g} définie comme $g_{av} = (g_1 + g_2 + g_3)/3$ ($g_1 > g_2 > g_3$) et la constante d'échange effective $\{J_{eff}\}$ définie comme la différence d'énergie entre les deux états de spin $S=3/2$ et $S=1/2$. A l'aide de ce modèle, nous allons tenter de décrire la grande variété de propriétés magnétiques que présentent les agrégats [2Fe-2S] issus de protéines ou d'analogues synthétiques. La quantité clé de notre approche est l'évaluation du rapport $\Delta E/B$ résultant de la compétition de deux termes antagonistes. On définit B comme le terme de double-échange tandis que ΔE est le paramètre d'asymétrie locale traduisant l'inéquivalence formelle des deux sites magnétiques du cluster fer-soufre (voir chapitre III). Celui-ci admet deux contributions principales : la contribution dynamique (ou couplage vibronique) d'une part et la contribution statique (nature chimique (S, N, O) et conformation des ligands, effets de solvant, etc.), d'autre part. L'ensemble de ces facteurs seront considérés comme additifs et vont favoriser la localisation de l'électron supplémentaire au sein des dimères fer-soufre tandis que le terme B favorisera la délocalisation électronique. Notre approche va donc consister à exprimer les quantités physiques $\{g_{av}\}$ et $\{J_{eff}\}$ comme fonction du rapport $\Delta E/B$. Nous allons entamer cette section en présentant l'ensemble des bases du modèle théorique que nous avons mis en place et qui va permettre d'exprimer de manière simple l'ensemble des paramètres qui viennent d'être introduits.

VI.3.1. Compétition des termes ΔE et B et Matrice énergie

Au sein de la famille des centres fer-soufre, le cluster [2Fe-2S] constitue l'un des exemples les plus simples de système contenant des centres magnétiques, notés A et B, au sein duquel les sites métalliques sont donc couplés magnétiquement entre eux. On définit le spin total du cluster fer-soufre comme suit : $\vec{S} = \vec{S}_A + \vec{S}_B$. Les interactions magnétiques dont ce système est le siège impliquent des mécanismes où le phénomène de super-échange est dominant et médié par les ponts sulfures de l'agrégat. Pour décrire les propriétés magnétiques du cluster [2Fe-2S], on fait usuellement appel au formalisme de l'hamiltonien de spin de Heisenberg [105,106], Dirac [107] et Van Vleck [108]. Cet hamiltonien, de la forme $H_{\text{Heis}} = J_{\text{Heis}} \cdot \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B$, favorise l'état de spin résultant du couplage antiferromagnétique des spins locaux de chaque ion de fer et conduit donc à un état fondamental bas spin $S = 0$, généralement observé dans le cas des agrégats [2Fe-2S] à l'état oxydé. Pour ce qui concerne l'état réduit de ces agrégats, le formalisme de type Heisenberg présuppose une localisation complète de l'électron itinérant sur l'un des deux sites métalliques ($[\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}]$ ou $[\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}]$) et l'état fondamental qui est généralement observé est l'état antiferromagnétique $S=1/2$. Un mécanisme de double-échange est également opérant : il favorise la délocalisation électronique et conduit à un mélange de deux configurations $[\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}]$ ("a") et $[\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}]$ ("b") [109,110]. Ceci sera particulièrement vrai dans le cas des agrégats [2Fe-2S] dont les ligands présenteront une équivalence chimique de part et d'autre de leurs sites métalliques (cas des centres fer-soufre de type ferrédoxines $[\text{2Fe-2S}](\text{Cys})_4$). Nous serons alors dans une situation telle que $E_a \approx E_b$, sachant que $E_{a(b)}$ correspondent aux énergies de la molécule lorsque l'électron supplémentaire se trouve localisé sur le site A ou sur le site B.

Dans le cas de la configuration $[\text{Fe}^{2.5+}\text{-Fe}^{2.5+}]$ correspondant à une délocalisation électronique complète, la contribution énergétique du terme de double échange à l'hamiltonien de spin est écrite sous la forme $\pm B(S+1/2)$ [111-114] où B est proportionnel au recouvrement orbitalaire $\langle dz^2_A | dz^2_B \rangle$ (cas où l'axe Fe-Fe est suivant z). Dans très peu de cas, ce terme de double-échange peut devenir dominant devant le terme de type Heisenberg et conduire à un état de spin rarement observé : l'état de haut spin $S=9/2$ [115-117].

Enfin, un troisième et dernier facteur va intervenir de manière additive à la compétition existant entre le terme de localisation électronique (J_{Heis}) et celui de délocalisation électronique (B) : il s'agit du terme de piégeage résultant de la brisure de symétrie $E_a \approx E_b$ dont la prise en compte va s'avérer fondamentale pour ce qui est d'une compréhension claire des propriétés électroniques et magnétiques des clusters [2Fe-2S]. Ce terme prend la forme d'une énergie $\Delta E = (E_b - E_a)/2$ [118-119] et peut être décomposé de la manière suivante : $\Delta E = \Delta E_{\text{in}} + \Delta E_{\text{out}}$.

Le premier terme, ΔE_{in} , revoit à des contributions intrinsèques au cluster fer-soufre ce qui inclue notamment des effets statiques comme ceux qui sont liés à la conformation des ligands (ΔE_{Ω}) ou à leur éventuelle dissymétrie chimique (ΔE_{chem}). Ce terme tient également compte de certains effets dynamiques tels que le couplage vibronique (ΔE_{vib}) [120-125]. Le second terme, ΔE_{out} revoit à des contributions extrinsèques au cluster fer-soufre. Celles-ci sont induites par l'environnement plus ou moins proche de l'agrégat et incluent des facteurs tels que la proximité ou l'accessibilité du solvant (ΔE_{solv}), la flexibilité du réseau de liaisons hydrogènes autour du cluster (ΔE_{H}) ou la présence d'un potentiel électrostatique global généré par la distribution de charges de la protéine, etc.

Il en résultera donc un terme ΔE non-nul traduisant un piégeage partiel ou total de l'électron itinérant et pouvant contrer les effets de délocalisation électronique induits par le terme de double-échange B. La quantité clé de cette étude va donc être l'évaluation rigoureuse du rapport $\Delta E/B$, celui-ci traduisant la compétition même de ces deux termes.

Avant toute autre chose, définissons les configurations Ψ_a ("a" : $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$) et Ψ_b ("b" : $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$) d'énergies respectives E_a et E_b et correspondant aux deux situations possibles de localisation de l'électron réducteur dans le cluster $[\text{2Fe-2S}]$. Pour commencer, nous considérerons une approche phénoménologique pour ce qui concerne le traitement des énergies $E_{a,b}$; la prise en compte explicite des contributions statiques (ΔE_{chem} , ΔE_{Ω} , ΔE_{solv}) et dynamiques (ΔE_{vib}) suivront ci-après dans cette section. La mise en équation traitant le problème de compétition entre les termes ΔE et B peut se mettre sous la forme matricielle suivante [119] :

$$\begin{bmatrix} \left(\frac{J_{\text{Heis}}}{2}\right)S(S+1) + E_a & -E_B(S) \\ -E_B(S) & \left(\frac{J_{\text{Heis}}}{2}\right)S(S+1) + E_b \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_a \\ \Psi_b \end{pmatrix} = \varepsilon_s \begin{pmatrix} \Psi_a \\ \Psi_b \end{pmatrix} \quad (6.16)$$

Dans l'équation 6.16, J_{Heis} représente la constante d'échange isotrope associée à l'hamiltonien de spin de Heisenberg; celui-ci décrivant les états magnétiques de spin comme des états à valences localisées. Le terme $E_B(S)$ est le terme de double-échange s'écrivant comme suit : $E_B(S) = B(S+1/2)$.

En posant $\Delta E = (E_b - E_a)/2$, les deux racines d'énergie (\pm) de l'équation 6.16 s'écrivent alors :

$$\varepsilon_s(\pm) = \left(\frac{E_a + E_b}{2}\right) + \left(\frac{J_{\text{Heis}}}{2}\right)S(S+1) \pm \sqrt{\Delta E^2 + B^2(S+1/2)^2} \quad (6.17)$$

En appliquant une correction constante, il est possible de récrire cette équation comme suit :

$$\varepsilon_s(\pm) = \left(\frac{J_{\text{Heis}}}{2}\right)S(S+1) + \Delta E \pm \sqrt{\Delta E^2 + B^2(S+1/2)^2} \quad (6.18)$$

Cette dernière expression nous sera utile pour la suite en ce qu'elle présente des limites correctes pour $\Delta E \rightarrow 0$ (délocalisation) et $\Delta E \rightarrow \infty$ (localisation). Les fonctions issues du système d'équations 6.16 peuvent être exprimées comme une combinaison de la forme $c_a(S)\Psi_a \pm c_b(S)\Psi_b$. Pour un état de spin donné, les coefficients $\{c_{a,b}(S)\}$ associés à la valeur propre $\varepsilon_s(-)$ de plus basse énergie dépendent du rapport $\varphi_s = \Delta E/[B(S+1/2)]$ et s'écrivent comme suit :

$$\begin{cases} c_a(S) = \frac{\varphi_s + \sqrt{1 + \varphi_s^2}}{\sqrt{1 + (\varphi_s + \sqrt{1 + \varphi_s^2})^2}} \\ c_b(S) = \frac{1}{\sqrt{1 + (\varphi_s + \sqrt{1 + \varphi_s^2})^2}} \end{cases} \quad (6.19)$$

Le calcul de la structure électronique du cluster [2Fe-2S] dans l'état de haut spin (HS) réduit $S=9/2$ va nous permettre d'accéder à l'orbitale moléculaire accueillant l'électron réducteur (la HOMO, comme le schématise la figure 6.31) et nous allons pouvoir en extraire les coefficients $c_a(9/2)$ et $c_b(9/2)$.

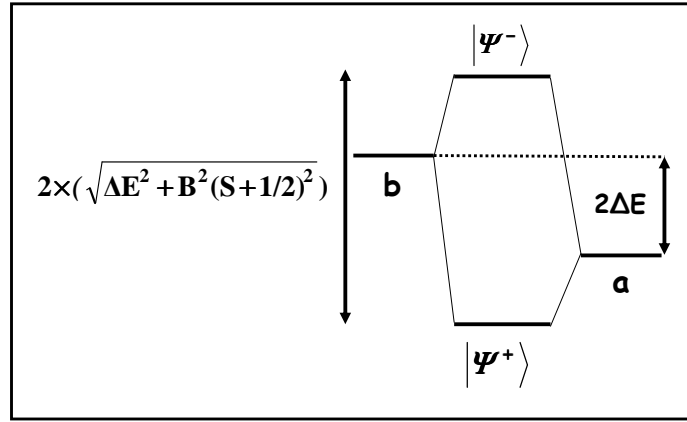


Figure 6.31 : Schéma d'interaction des deux orbitales magnétiques du centre fer-soufre

L'écart d'énergie $\Delta\epsilon_s$ entre les deux valeurs propres (\pm) ($\Delta\epsilon_s = \epsilon_s(+) - \epsilon_s(-)$) est appelé bande d'intervallence (métal-métal) et peut être exprimée comme suit :

$$\Delta\epsilon_s = 2\sqrt{\Delta E^2 + B^2(S+1/2)^2} \quad (6.20)$$

L'écart $\Delta\epsilon_{9/2}$ peut être évalué à partir du calcul de la structure électronique de l'agrégat dans l'état HS réduit. Sachant que la HOMO et la LUMO sont toutes deux des combinaisons linéaires d'orbitales dz^2_A et dz^2_B , on appliquera la méthode de l'état de transition de Slater de manière à calculer l'énergie de la transition électronique entre ces deux orbitales moléculaires.

En combinant les équations 6.39 et 6.40 et sachant que $\phi_{9/2} = \Delta E/5B$, on obtient alors :

$$B = \frac{\Delta\epsilon_{9/2}}{10\sqrt{1 + \phi_{9/2}^2}} \quad \& \quad \Delta E = \frac{\Delta\epsilon_{9/2}}{2\sqrt{1 + (1/\phi_{9/2}^2)}} \quad (6.21)$$

On peut finalement reconstruire la fonction d'onde permettant de décrire l'état de spin $S=1/2$ résultant d'une partielle localisation/délocalisation. Grâce à l'équation 6.19, nous obtenons :

$$\frac{c_a(1/2)}{c_b(1/2)} = \frac{\Delta E}{B} + \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta E}{B}\right)^2} \quad (6.22)$$

avec la condition $c_a(1/2)^2 + c_b(1/2)^2 = 1$. Pour une valeur donnée de rapport $\Delta E/B$ ratio, l'état de bas spin $S=1/2$ est intrinsèquement plus localisé que l'état de haut spin correspondant ce qui signifie donc que l'on a la relation $c_a(1/2) > c_a(9/2)$. De plus, pour de grandes valeurs de rapports $\Delta E/B$, on sera dans le cas où $c_a(1/2) \rightarrow 1$ et $c_b(1/2) \rightarrow 0$ ce qui conduira une situation limite de localisation électronique et donnera accès à la configuration "a" : $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$.

VI.3.2. La prise en compte du couplage vibronique

Dans ce qui va suivre, nous allons traiter séparément les deux principales contributions au terme de piégeage ΔE , à savoir le terme dynamique (ΔE_{vib}) et le terme statique (ΔE_{stat}). Pour commencer, nous allons focaliser toute notre attention sur le couplage vibronique qui est un facteur affectant directement les distances relatives entre l'ion métallique et les atomes de soufre des ponts et/ou des ligands.

Par la suite, nous nous intéresserons au traitement du terme statique admettant, entre autres facteurs, la dissymétrie chimique (ΔE_{chem}). Celle-ci représente le cas de figure pour lequel le couplage vibronique ne peut être directement traité à l'aide d'un jeu de paramètres communs aux deux sites métalliques de fer (cas des centres fer-soufre de type Rieske). Pour l'ensemble des agrégats $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ de type ferrédoxines possédant des ligands soufrés (SMe et Cysteine), le terme statique va prendre en compte à la fois les effets d'orientation des ligands (ΔE_{Ω}) via la variation de l'angle dièdre Fe-Fe-S-C (noté $\{\Omega_i\}$) et, si nécessaire, les effets de solvant (ΔE_{solv}).

Commençons par examiner le cas des ferrédoxines de type plante : celles-ci admettent une symétrie chimique (quatre ligands soufrés identiques : $\Delta E_{\text{chem}} \approx 0$) et il est donc possible de les décrire grâce à un unique jeu de paramètres vibroniques (k, λ). Nous rappelons que le mécanisme de couplage vibronique au sein d'une molécule implique un couplage λQ entre les électrons et les noyaux [120-123,125] le long de la coordonnée vibrationnelle Q , définie telle que $Q = (2)^{-1/2}(Q_A - Q_B)$, sachant que $Q_{A(B)}$ décrit le mouvement de respiration de l'entité monomérique A (B).

Dans le cluster fer-soufre, le passage de l'état réduit à l'état oxydé va s'accompagner de modifications structurales pouvant affecter les longueurs de liaison fer-ligand. Ceci est pris en compte par un paramètre noté Δr qui est directement relié à la coordonnée Q via la relation : $\Delta r = Q/2^{1/2}$. Ces variations de structure peuvent donc être monitorées grâce au relevé des distances fer-soufre correspondantes (ponts ou ligands). L'effet du paramètre de couplage λ est contré par la force de distorsion nucléaire associée à l'énergie élastique des vibrations nucléaires. Celle-ci est de la forme $\frac{1}{2} kQ^2$, avec k la constante de force appropriée.

Ainsi, dans le cadre de l'approximation harmonique, nous avons :

$$\begin{cases} E_a = E_a(\text{static}) + E_a(\text{vibronic}) = E_a(\text{stat}) + \frac{1}{2}kQ^2 + \frac{\lambda Q}{\sqrt{2}} \\ E_b = E_b(\text{static}) + E_b(\text{vibronic}) = E_b(\text{stat}) + \frac{1}{2}kQ^2 - \frac{\lambda Q}{\sqrt{2}} \end{cases} \quad (6.23)$$

Ces énergies décrivent les courbes d'énergies potentielles pour chacun des deux monomères et traduisent la dynamique des sphères de coordination autour des sites A et B comme le montre la figure 6.32.

Dans ce qui va suivre, nous allons dérouler l'étude du cluster $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ de type ferrédoxine en trois étapes : (i) en l'absence de terme de double échange et en l'absence de dissymétrie locale; (ii) B non nul et $\Delta E_{\text{stat}} \approx 0$; (iii) en présence du terme de double échange et de dissymétrie locale. Les deux premiers cas peuvent être résolus de manière analytique tandis que le dernier cas va admettre une solution approchée via un traitement numérique.

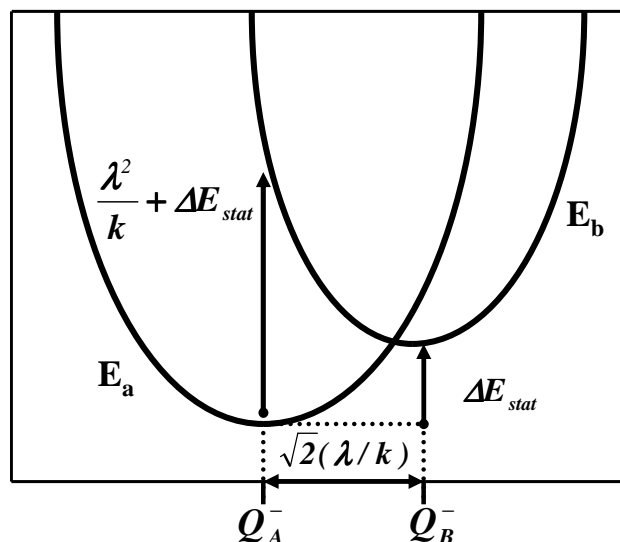


Figure 6.32 : Courbes d'énergie potentielle du dimère A-B ($B = 0$ & $\Delta E \neq 0$)

VI.3.2.i Premier cas : $B = 0$ et $\Delta E_{stat} = 0$

Pour le cas des systèmes totalement localisés appartenant à la classe I de Robin et Day [126], l'équation 6.17 devient :

$$\varepsilon_s(\pm) = \left(\frac{J_{Heis}}{2} \right) S(S+1) + \frac{1}{2} k Q^2 \pm \frac{\lambda Q}{\sqrt{2}} \quad (6.24)$$

Dont la forme dérivée s'écrit :

$$\frac{\partial \varepsilon_s(\pm)}{\partial Q} = 0 \Rightarrow Q_{opt}(\pm) = \pm \frac{\lambda}{k\sqrt{2}} \quad (6.25)$$

La coordonnée optimale Q est donc indépendante du spin S .

Dans les systèmes à valence mixte, l'électron supplémentaire peut être transféré d'un site à un autre sous l'effet d'une transition optique. On parle ainsi de bande d'intervallence (métal-métal) dont l'énergie λ^2/k est donnée par la différence d'énergie entre les deux courbes d'énergie potentielles (\pm) à la valeur de coordonnée $Q_{opt}(-)$. Pour cette étude, on ne considère que le mode de vibration correspondant à un mouvement d'élongation symétrique de la molécule. L'énergie du quanta ν associé à ce mode vibration variant entre 250 to 450 cm^{-1} (données issues des mesures de spectroscopie de résonance Raman effectuées sur les systèmes rubrédoxine, désulfurédoxine et sur le complexe modèle $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-o-xyl})_2$), cela définit l'énergie de la transition optique dans la gamme suivante : $1200 \leq \lambda^2/2k \leq 3860 \text{ cm}^{-1}$ [128].

Par exemple, concernant le complexe modèle $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{-o-xyl})_2]$, il a expérimentalement été déterminé que le paramètre Δr valait 0.089 Å, sachant que Δr représente ici la variation de longueurs de liaison fer-soufre (ligands) pour le cas du monomère lors du changement d'état rédox ($2+/3+$). En raison de la présence, en spectroscopie Raman, de deux bandes intenses à 297 et 321 cm^{-1} pour le cas du complexe oxydé, cela nous conduit donc à une valeur de k comprise entre 84000 et 98000 cm^{-1} et définit l'énergie de bande d'intervallence $\lambda^2/2k$ dans une gamme allant 1330 à 1560 cm^{-1} .

Gamelin *et al.* [129] ont proposé, pour la quantité $\lambda^2/2k$, une valeur alternative de 1830 cm^{-1} (avec $\nu \approx 310 \text{ cm}^{-1}$ mesuré au sein du cluster $[2\text{Fe-2S}]$ réduit de type ferrédoxine) conduisant ainsi à une valeur de k proche de 91500 cm^{-1} . A partir de ces données expérimentales et en prenant une valeur moyenne de k de 91000 cm^{-1} , nous pouvons alors déterminer la valeur de l'énergie de piégeage vibronique ΔE_{vib} telle que $\Delta E_{\text{vib}} = \lambda^2/2k \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$. Cette dernière estimation de ΔE_{vib} sera sensible au paramètre $\Delta r = Q/2^{1/2}$ étant donné que l'on a les relations suivantes : $\lambda \approx 2k\Delta r$, et $\lambda^2/2k \approx 2k\Delta r^2$.

D'un point de vue purement calculatoire, nous allons maintenant considérer l'exemple simple du composé modèle $[\text{Fe}^{n+}(\text{SH})_4]$ que l'on va optimiser en géométrie dans ses deux états rédox ($n=2,3$) en utilisant la méthode DFT pure associée au potentiel d'échange-corrélation BP86. A partir des données structurales issues des optimisations de géométries dans les états oxydé (ox) et réduit (rd), nous avons obtenu $\Delta r = 0.085 \text{ \AA}$, valeur en bon accord avec celle mesurée pour le monomère $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{-o-xy})_2]$. Nous avons ensuite effectué le calcul de la structure électronique réduite de ce composé modèle pour les deux géométries optimisées (ox et rd) et la différence d'énergie résultant de ces calculs ($E_{\text{rd}}(\text{ox}) - E_{\text{rd}}(\text{rd}) = 970 \text{ cm}^{-1}$) nous a permis de déterminer la valeur de k dans l'approximation harmonique : $k \approx 970/(0.085)^2 \approx 134250 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons alors eu accès à la quantité dérivée qu'est l'énergie de la bande d'intervalence telle que : $\lambda^2/2k = 1940 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est en bon accord avec les valeurs précédemment introduites.

Il est généralement courant de transférer les paramètres dérivés pour les monomères au cas des dimères. Cela suppose donc que les atomes des ponts et des ligands associés au site réduit du dimère $[2\text{Fe-2S}]$ vont se comporter de la même manière que les quatre atomes de soufre ligands du monomère lors de la réduction de celui-ci (en ne considérant qu'un unique mode de vibration). Pour ce qui concerne l'état artificiel de symétrie brisée (BS), permettant de décrire le système $[2\text{Fe-2S}]$ et habituellement présenté comme une superposition des états des monomères, nous allons dès à présent montrer que ceci n'est pas rigoureusement vrai.

Dans le but de satisfaire la condition $\Delta E_{\Omega} \approx 0$ au sein du dimère, nous allons considérer le cas idéal d'un dimère modèle $[2\text{Fe-2S}](\text{SH})_4$ en symétrie $C(2v)$ de telle sorte que les quatre angles dièdres Fe-Fe-S-H admettent une même valeur de 0° . A l'issue d'une complète optimisation de géométrie de l'état artificiel BS réduit, nous avons obtenu une valeur de $\Delta r_{\text{BS}}(\text{pt}) \approx 0.051 \text{ \AA}$ pour ce qui concerne les variations de longueurs de liaison fer-soufre (pontant). Les variations de longueurs de liaison fer-soufre (ligand) nous ont, quant à elles, conduit à $\Delta r_{\text{BS}}(\text{lig}) \approx -0.055 \text{ \AA}$. Nous pouvons remarquer que les distances Fe-S(ligand) relatives au site réduit du cluster fer-soufre sont plus courtes que celles relatives au site oxydé (la quantité $\Delta r_{\text{BS}}(\text{lig})$ étant négative). Ce type de constat a également été établi lors d'une récente étude *ab initio* faisant appel à la méthode Möller-Plesset pour le calcul des géométries optimisées de clusters $[2\text{Fe-2S}]$ [129].

Dans le but de vérifier ce résultat assez particulier, nous avons étudié un certain nombre de modèles de clusters $[2\text{Fe-2S}](\text{SH})_4$ que nous avons partiellement optimisés en géométrie dans l'état réduit. Pour ce faire, nous avons imposé deux valeurs (0° ou 180°) aux deux angles dièdres Fe-Fe-S-H du premier site métallique puis nous avons fait varier les deux angles dièdres de l'autre site métallique entre 0° et 180° (par pas de 30° et en conservant une symétrie locale $C2$ symmetry) et nous avons alternativement réduit chacun de ces sites.

Nous avons alors systématiquement trouvé : $0.05 \leq \Delta r_{\text{BS}}(\text{pt}) \leq 0.09 \text{ \AA}$ (avec une amplitude de 0.04 \AA) et $-0.10 \leq \Delta r_{\text{BS}}(\text{lig}) \leq 0.00 \text{ \AA}$ (avec une amplitude de 0.10 \AA), résultats que nous avons représentés en figure 6.33. Les courbes en orange correspondent à la réduction du site de fer 1 tandis que les courbes en rose correspondent à la réduction du site de fer 2. Les points ● renvoient à la valeur d'angle dièdre de 0° tandis que les points ▲ référencent une valeur d'angle dièdre de 180° et dans les deux cas, on considère la réduction du site 1.

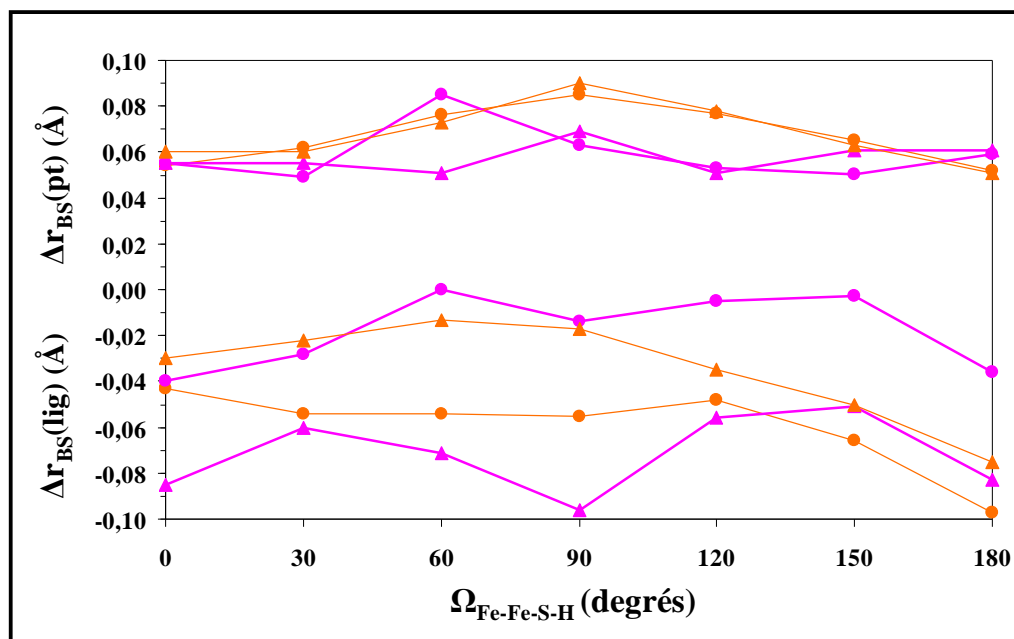


Figure 6.33 : $\Delta r_{\text{BS}}(\text{pt})$ et $\Delta r_{\text{BS}}(\text{lig})$ en fonction de la valeur de l'angle dièdre $\Omega_{\text{Fe-Fe-S-H}}$

Il devient dès lors clair que les paramètres $\Delta r_{\text{BS}}(\text{pt})$ et $\Delta r_{\text{BS}}(\text{lig})$ sont tous deux sensibles à la position des paires libres des atomes de soufre ligands. Dans le but de vérifier ceci, nous avons remplacé les ligands SH^- par leur strict équivalent isoélectronique, les ions chlorures Cl^- et nous avons optimisé en géométrie le monomère $[\text{FeCl}_4]$ résultant dans l'état réduit. A partir des résultats relatifs à ce monomère, nous avons obtenu une valeur de k proche de 135300 cm^{-1} (sachant que l'on a : $E_{\text{rd}}(\text{ox}) - E_{\text{rd}}(\text{rd}) \approx 2924 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta r \approx 0.147 \text{ Å}$), valeur analogue à celle que nous avons obtenu avec les ligands soufrés. Pour ce qui concerne le dimère chloré correspondant, nous avons obtenu les valeurs suivantes : $\Delta r_{\text{BS}}(\text{pt}) = 0.045 \text{ Å}$ et $\Delta r_{\text{BS}}(\text{lig}) = 0.062 \text{ Å}$ (les deux valeurs sont positives). Cela nous permet ainsi d'estimer les paramètres vibroniques du cluster $[\text{2Fe-2S}](\text{Slig})_4$ en l'absence d'un effet électrostatique supplémentaire généré par les paires libres des atomes de soufre ligands. Nous pouvons immédiatement remarquer que les valeurs Δr relatives au dimère sont plus faibles que celles du monomère. En conséquence directe à ceci et avec $k \approx 135300 \text{ cm}^{-1}$, nous obtenons alors une valeur moyenne de l'énergie de piégeage vibronique ΔE_{vib} de 800 cm^{-1} correspondant à la moitié de la valeur initialement introduite.

L'obtention d'une valeur négative du paramètre $\Delta r_{\text{BS}}(\text{lig})$ est spécifique aux états de symétrie brisée et reflète la différence existant entre les atomes de soufre des ligands ou des ponts. De précédentes études DFT relatives aux clusters fer-soufre [109,110] avaient notamment montré que l'interaction de liaison (Fe-S_{pt}) était plus forte que l'interaction (Fe-S_{lig}) ce qui se traduisait par des longueurs de liaison plus courtes au niveau des ponts ($\text{Fe-S}_{\text{pt}} \approx 2,23 \pm 0,03 \text{ Å}$) qu'au niveau des ligands ($\text{Fe-S}_{\text{lig}} \approx 2,30 \pm 0,03 \text{ Å}$). Ceci est lié au fait que les orbitales à caractère Fe-S_{pt} sont plus basses que les orbitales à caractère Fe-S_{lig} . De manière simpliste, les électrons α et β des atomes pontants de soufre (S_{pt}) peuvent alternativement se délocaliser sur les deux sites métalliques ce qui aura pour effet de davantage stabiliser les orbitales correspondantes et ce, de manière comparative aux orbitales (ligands) adjacentes qui ne sont associées qu'à un seul site métallique.

De plus, il a été noté que la force de la liaison fer-soufre (ligand) (et donc la longueur Fe-S_{lig}) dépendait de l'orientation du ligand. Finalement, comme cela a été montré lors d'une précédente étude [91], le caractère métallique de l'orbitale 3d accueillant l'électron réducteur peut varier entre deux compositions - dz² et dxy - selon les valeurs des angles dièdres Fe-Fe-S-C. Les géométries optimisées et les valeurs Δr correspondantes résultent donc de la compétition entre ces différents effets ce qui rend difficile leur prédiction, en particulier pour ce qui est des états BS associés. A ce niveau d'investigation, nous garderons simplement à l'esprit que l'orientation des paires libres des atomes de soufre ligands joue un rôle majeur sur la géométrie même du cœur fer-soufre et influence donc grandement le paramètre vibronique λ. Selon les données expérimentales utilisées (source monomère ou dimère), on pourra donc observer des variations notables concernant l'estimation de l'énergie de piégeage vibronique ΔE_{vib} = λ²/2k.

Dans ce qui suit, nous allons tenter d'évaluer l'énergie ΔE_{vib} en présence du terme de double échange B. Cette quantité étant directement lié au paramètre structural Δr_{vib} via la relation ΔE_{vib} = λΔr_{vib} = 2kΔr_{vib}, nous allons donc avoir besoin de connaître la valeur ce paramètre et pour ce faire, nous allons utiliser la valeur optimale qui a été déterminée lors de la section précédente (en l'absence du terme B) avec Δr_{vib} = Q_{opt}(-)/2^{1/2} = λ/2k

VI.3.2.ii Second cas : B ≠ 0 et ΔE_{stat} ≈ 0

En présence du terme de double échange (B ≠ 0), nous obtenons [120,123] :

$$\varepsilon_s(\pm) = \left(\frac{J_{Heis}}{2} \right) S(S+1) + \frac{1}{2} k Q^2 \pm \sqrt{\left(\frac{\lambda Q}{\sqrt{2}} \right)^2 + B^2 (S+1/2)^2} \quad (6.26)$$

Pour chaque valeur de spin S et de double échange B satisfaisant la condition ΔE_{vib} ≥ B(S+1/2), le terme de couplage vibronique sera suffisamment fort pour que le dimère fer-soufre à valence mixte appartienne à la classe II de Robin et Day [126] : les valences du système sont piégées et l'électron itinérant est partiellement localisé sur un des deux sites de la molécule.

A l'aide de l'équation 3.72 du chapitre III, on écrit la dérivée de l'énergie en fonction de la coordonnée de vibration Q comme suit :

$$\frac{\partial \varepsilon_s(-)}{\partial Q} = 0 \Rightarrow \frac{\lambda Q_B(-)}{\sqrt{2}} = \lambda \Delta r_B(S) = \sqrt{\Delta E_{vib}^2 - B^2 (S+1/2)^2} \quad (6.27)$$

Nous allons poser : ΔE_{vib}^{eff}(S) = λΔr_B(S) = ΔE_{vib}(Δr_B(S)/Δr_{vib}). La figure 6.34 représente la variation du rapport ΔE_{vib}^{eff}(S)/ΔE_{vib} = Δr_B(S)/Δr_{vib} en fonction de la valeur prise par l'énergie de piégeage vibronique ΔE_{vib}. Nous avons tracé l'ensemble des courbes relatives aux différents états de spin pouvant décrire le dimère fer-soufre et nous avons pris une valeur standart de 700 cm⁻¹ pour ce qui concerne le terme B.

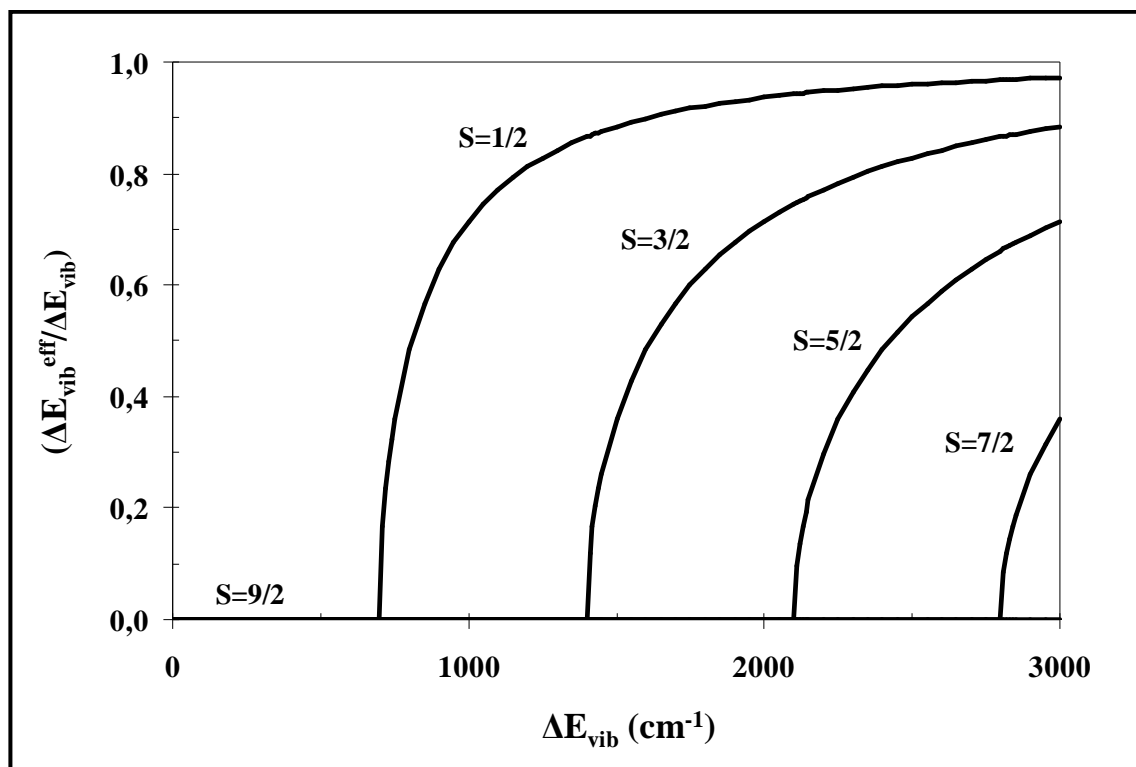


Figure 6.34 : Variation du rapport $(\Delta E_{\text{vib}}^{\text{eff}}(S)/\Delta E_{\text{vib}})$ en fonction du paramètre ΔE_{vib}

A contrario, lorsque l'on se place dans la situation où $\Delta E_{\text{vib}} \leq B(S+1/2)$, c'est le terme de double échange qui domine de sorte que le dimère fer-soufre à valence mixte appartient maintenant à la classe III de Robin et Day. L'électron supplémentaire est complètement délocalisé entre les deux sites qui sont de plus strictement équivalents d'un point de vue structural. Il est alors impossible de distinguer les valences respectives des atomes métalliques. La dérivée de l'énergie en fonction de la coordonnée de vibration Q n'admet donc aucune solution réelle et on obtient un unique minimum d'énergie potentielle tel que $Q_B(-) = 0$ ce qui signifie donc que l'on est dans le cas où $\Delta r_B = 0$.

Dans ce qui va suivre, nous allons tenter d'évaluer numériquement la valeur de l'énergie ΔE_{vib} . Il est possible de relier la valeur du rapport $\Delta E_{\text{vib}}/B$ aux données structurales grâce à la relation $\Delta r_B = Q_B/2^{1/2}$ ce qui impose donc que la valeur de ce paramètre est comprises entre 0 et celle associée à Δr_{vib} . A partir de l'équation 6.27 et à condition d'être dans la situation où $\Delta E_{\text{vib}} \geq B(S+1/2)$, il est possible de montrer la relation suivante :

$$\frac{\Delta E_{\text{vib}}}{B(S+1/2)} = \frac{\Delta r_{\text{vib}}}{\sqrt{\Delta r_{\text{vib}}^2 - \Delta r_B^2(S)}} > 1 \quad (6.28)$$

L'expression ci-dessus peut également être réécrite comme suit :

$$\Delta E_{\text{vib}} = k\Delta r_B^2(S) + \sqrt{B^2(S+1/2)^2 + k^2\Delta r_B^4(S)} \quad (6.29)$$

A partir de cette équation et pour le cas où $B = 0$, on retrouve alors la relation $\Delta E_{\text{vib}} = 2k\Delta r_{\text{vib}}^2$. De plus, plus la valeur du terme B est importante, plus faible sera celle du paramètre Δr_B .

Considérons à nouveau l'exemple du centre $[2\text{Fe-2S}]$ réduit de type ferrédoxine issue de la bactérie *Anabaena* [24]. Dans le but d'estimer la valeur du terme de double échange, nous avons construit un modèle simple de cluster $[2\text{Fe-2S}](\text{SMe})_4$ en se basant sur les données cristallographiques du système biologique précité (PDB : 1CZP, résolution : 1.30 Å) et sans effectuer aucune optimisation de géométrie. A partir des équations 6.39 et 6.41, nous avons alors obtenu $B \approx 700 \text{ cm}^{-1}$. A l'aide de l'équation 6.29 et en supposant, pour l'état de spin $S=1/2$, que la valeur moyenne du paramètre Δr_B est comprise entre les deux valeurs $\Delta r(\text{lig}) \approx 0.024 \text{ Å}$ et $\Delta r(\text{pt}) \approx 0.052 \text{ Å}$ et avec $k \approx 100000 \text{ cm}^{-1}$, nous obtenons alors $\Delta E_{\text{vib}} \approx 890 \pm 130 \text{ cm}^{-1}$, résultat qui peut être confirmé graphiquement à l'aide de la figure 6.35. Ceci nous permet alors de déterminer que $\Delta r_{\text{vib}} = (\Delta E_{\text{vib}}/2k) \approx 0.067 \text{ Å}$, ce qui correspond à une valeur intermédiaire à celles calculées pour l'état BS réduit du cluster $[2\text{Fe-2S}](\text{Cl})_4$ ($\Delta r_{\text{BS}}(\text{pt}) = 0.045 \text{ Å}$ et $\Delta r_{\text{BS}}(\text{lig}) = 0.062 \text{ Å}$) et celle mesurée dans les monomères fer-soufre (0.085 Å). Pour ce qui est de l'estimation de l'énergie ΔE_{vib} , la valeur obtenue est presque deux fois plus faible que celle que nous avons déterminée à partir des monomères (1600 cm^{-1}). A l'aide de la figure 6.35 qui représente la variation de l'énergie vibronique ΔE_{vib} (pour l'état $S=1/2$) en fonction du paramètre structural Δr_B , on est en mesure de déterminer qu'une valeur d'énergie vibronique $\Delta E_{\text{vib}} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ conduirait à une valeur $\Delta r_B \approx 0,08 \text{ Å}$, valeur qui est trop grande en comparaison de valeurs expérimentales de $\Delta r(\text{lig})$ et $\Delta r(\text{pt})$.

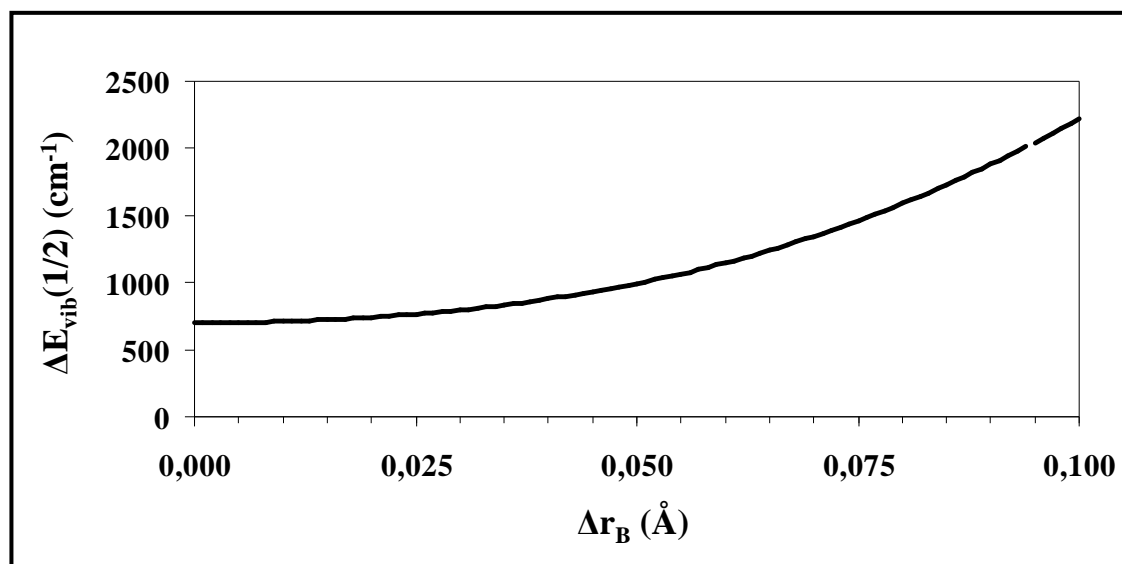


Figure 6.35 : Variation de l'énergie $\Delta E_{\text{vib}}(1/2)$ en fonction du paramètre Δr_B

De manière alternative à ΔE_{vib} , nous allons tenter d'estimer la valeur de l'énergie $\Delta E_{\text{vib}}^{\text{eff}}(1/2)$. A partir du cluster $[2\text{Fe-2S}]$ issu de la bactérie *Anabaena*, nous allons nous placer dans le cas où la contribution statique ΔE_{stat} est inopérante et pour ce faire, nous allons imposer une valeur de 0° aux quatre angles dièdres Fe-Fe-S-C du modèle $[2\text{Fe-2S}](\text{SCH}_3)_4$ tout en conservant l'ensemble des autres paramètres structuraux de cet agrégat. A partir du calcul de l'état HS de ce système et en utilisant les équations 6.19 et 6.21, nous obtenons alors $\Delta E/B \approx 0.55$. Cette valeur reflète uniquement le degré de dissymétrie structurale du cœur fer-soufre due à la contribution vibronique et peut donc être égalée avec la quantité $\Delta E_{\text{vib}}^{\text{eff}}/B$. A partir de l'équation 6.47 et en prenant $B \approx 700 \text{ cm}^{-1}$, nous dérivons alors une valeur d'énergie vibronique telle que $\Delta E_{\text{vib}} \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ ce qui est en bon accord avec la valeur déterminée pour le cas du dimère $[2\text{Fe-2S}](\text{Cl})_4$.

Cependant, cette faible valeur d'énergie ΔE_{vib} va être à peine suffisante pour localiser l'électron itinérant sur un site métallique préférentiel. Ceci signifie donc que la partielle localisation électronique constatée par l'expérience (RPE, Mössbauer) fait appel à des contributions statiques supplémentaires.

Pour le cluster étudié dans sa géométrie optimale, les énergies $\varepsilon_S(-)$ sont données par :

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{vib} &\geq B(S + 1/2) \\
 \rightarrow \varepsilon_S(-) &= \left(\frac{J_{Heis}}{2} \right) S(S + 1) - \left(\frac{B^2}{2\Delta E_{vib}} \right) S(S + 1) - \frac{\Delta E_{vib}}{2} - \frac{B^2}{8\Delta E_{vib}} \\
 \Delta E_{vib} &< B(S + 1/2) \\
 \rightarrow \varepsilon_S(-) &= \left(\frac{J_{Heis}}{2} \right) S(S + 1) - B(S + 1/2)
 \end{aligned} \tag{6.30}$$

Sachant que le terme $-B^2/\Delta E_{vib}$ correspond à une contribution ferromagnétique que l'on peut noter J_{ferro} , ceci conduit à exprimer la constante d'échange effective du système par : $J_{eff} = J_{Heis} + J_{ferro}$. Il est, de plus important de noter que l'équation 6.30 est une expression exacte des énergies $\varepsilon_S(-)$.

Nous avons représenté en figure 6.36 la variation des énergies $\varepsilon_S(-)$ en fonction de la valeur prise par l'énergie ΔE_{vib} . Nous avons tracé l'ensemble des courbes relatives aux différents états de spin pouvant décrire le dimère fer-soufre et nous avons pris des valeurs standards de 400 cm^{-1} et de 700 cm^{-1} pour ce qui concerne la constante d'échange isotrope J_{Heis} et le terme B. Pour une faible valeur d'énergie vibronique ($\Delta E_{vib} < 1000 \text{ cm}^{-1}$), il est intéressant de constater que l'état de plus basse énergie n'est pas l'état de spin $S=1/2$ mais l'état de spin $S=3/2$.

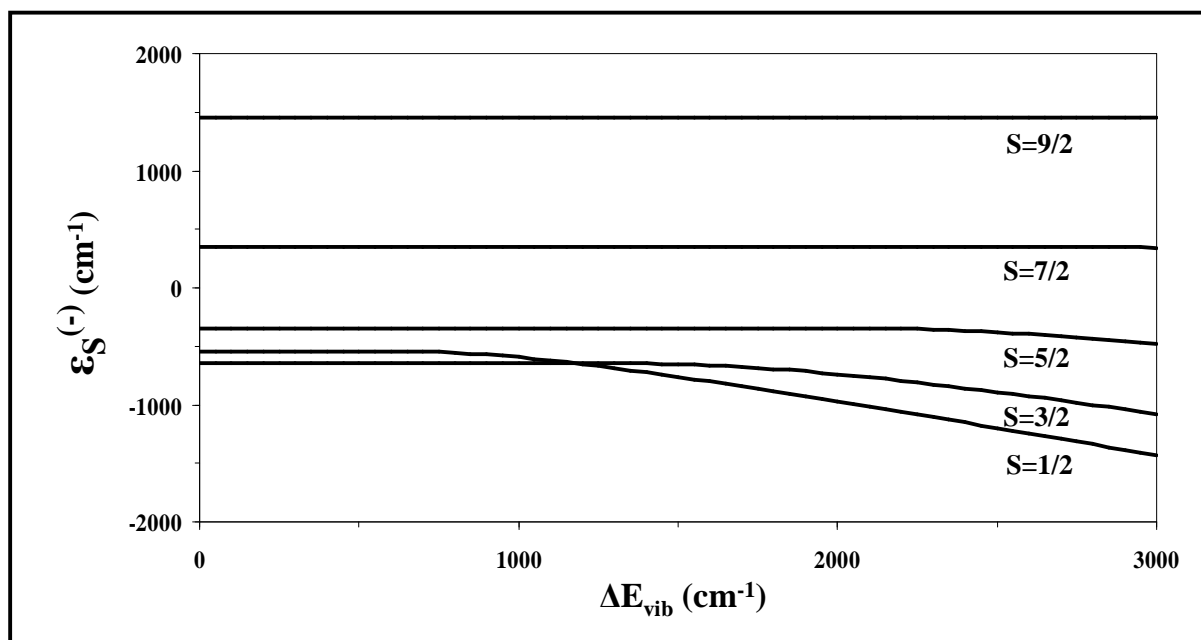


Figure 6.36 : Variation des énergies $\varepsilon_S(-)$ en fonction du paramètre ΔE_{vib}

Il existe une expression alternative des énergies $\varepsilon_S(-)$ qui se trouvera être plus appropriée lorsque l'on considère des systèmes électroniquement localisés tels que le cluster de type Rieske. Ainsi, en posant $t_B(S) = \Delta r_B(S)/\Delta r_{vib}$ et en appliquant une correction constante de $\Delta E_{vib}/2$ à l'équation 6.26, les équations 6.26 et 6.30 deviennent alors :

$$\varepsilon_S(-) = \left(\frac{J_{Heis}}{2} \right) S(S+1) + \frac{\Delta E_{vib}}{2} (1 + t_B^2(S)) - \sqrt{(\Delta E_{vib})^2 t_B^2(S) + B^2 (S+1/2)^2} \quad (6.31)$$

Pour une valeur important de rapport $\Delta E_{vib}/B(S+1/2)$, nous aurons alors $t_B(S) \rightarrow 1$ ce qui nous conduira à la relation suivante :

$$\varepsilon_S(-) \approx \left(\frac{J_{Heis}}{2} \right) S(S+1) + \Delta E_{vib} - \sqrt{(\Delta E_{vib})^2 + B^2 (S+1/2)^2} \quad (6.32)$$

Il est important de préciser que l'équation 6.32 admet une forme équivalente à l'expression phénoménologique qui est présentée dans l'équation 6.18.

Nous avons représenté en figure 6.37 la variation de la constante d'échange effective $J_{eff} = (2/3)(\varepsilon_{3/2} - \varepsilon_{1/2})$ en fonction de la valeur prise par l'énergie ΔE_{vib} (avec $J_{Heis} = 400 \text{ cm}^{-1}$ et $B = 700 \text{ cm}^{-1}$). La courbe en trait continu a été tracée à l'aide des équations 6.26, 6.30 et 6.31 et correspond à la variation exacte de la quantité J_{eff} tandis que la courbe en pointillés a été tracée à l'aide de l'équation 6.32 et correspond à la variation approximée de la quantité J_{eff} .

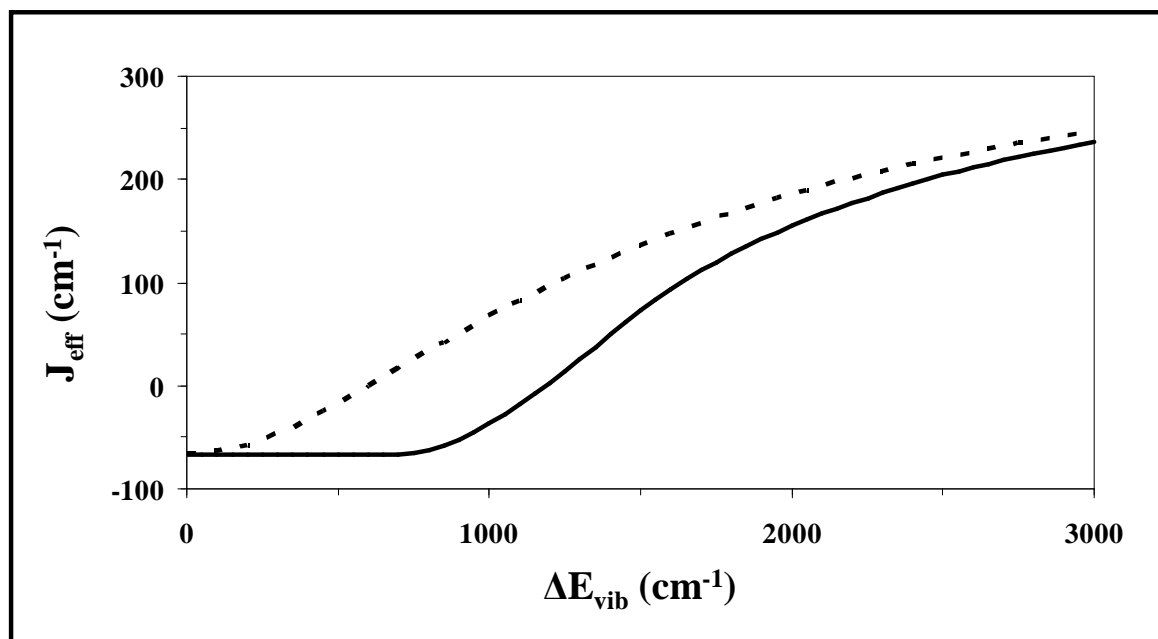


Figure 6.37 : Variation de la quantité J_{eff} en fonction du paramètre ΔE_{vib}

Sachant que les valeurs expérimentales de constante d'échange effective $\{J_{eff}\}$ des agrégats fer-soufre issus des ferrédoxines de type plante sont généralement comprises entre 150 cm^{-1} et 200 cm^{-1} [130-132], il peut être vérifié que cette gamme de valeurs est atteinte pour une valeur d'énergie vibronique ΔE_{vib} comprise entre 2000 et 3000 cm^{-1} . Ces valeurs étant largement plus grandes que celles que nous avons précédemment estimées, nous allons nous intéresser dans ce qui suit, aux autres contributions statiques dont nous verrons que leur prise en compte permet d'abaisser la valeur de l'énergie vibronique ΔE_{vib} .

VI.3.2.iii Troisième cas : $B \neq 0$ et $\Delta E_{stat} \neq 0$

Dans un cas très général, l'équation 6.37 prend la forme suivante [118,120] :

$$\varepsilon_s(\pm) = \left(\frac{J_{Heis}}{2} \right) S(S+1) + \frac{1}{2} k Q^2 \pm \sqrt{\left(\Delta E_{stat} + \frac{\lambda Q}{\sqrt{2}} \right)^2 + B^2 (S+1/2)^2} \quad (6.33)$$

Dans une configuration de ce type, la recherche d'une expression analytique du paramètre $\Delta r(S)$, défini par $\Delta r(S) = Q_{opt}/2^{1/2}$ (avec $\Delta r_B \leq \Delta r \leq \Delta r_{vib}$) devient relativement compliquée (voir [133]). En l'absence de double échange ($B=0$), il est possible de distinguer deux cas de figure : soit $\Delta E_{stat} < \Delta E_{vib}$ et la dérivée de l'énergie en fonction de la coordonnée de vibration Q admet deux minima en $\pm \lambda/k2^{1/2}$; soit $\Delta E_{stat} > \Delta E_{vib}$ et la dérivée de l'énergie en fonction de la coordonnée de vibration Q ne possède qu'un seul minimum (en $+\lambda/k2^{1/2}$).

Lorsque l'on réintroduit le terme de double échange ($B \neq 0$) au sein du problème, il est attendu que cette même dérivée soit nulle ($\partial \varepsilon(-)/\partial Q = 0$) ce qui conduira alors à deux racines distinctes pour le cas de faibles valeurs d'énergie statique ΔE_{stat} . Pour des valeurs importantes de ΔE_{stat} , on obtiendra une seule racine avec $\Delta r > 0$. Nous allons nous focaliser sur cette dernière racine et rechercher les ensembles de valeurs (ΔE_{stat} , Δr) satisfaisant la condition $\partial \varepsilon(-)/\partial Q = 0$. Ceci nous conduit donc à écrire la relation qui suit :

$$\frac{\partial \varepsilon_s(-)}{\partial Q} = 0 \Rightarrow \Delta E_{stat} + \Delta E_{vib} \left(\frac{\Delta r(S)}{\Delta r_{vib}} \right) = B(S+1/2) \frac{\Delta r(S)}{\sqrt{\Delta r_{vib}^2 - \Delta r^2(S)}} \quad (6.34)$$

Nous avons représenté en figure 6.38 la variation du paramètre structural $\Delta r(S)$ en fonction de la valeur prise par l'énergie statique. Nous avons tracé l'ensemble des courbes relatives aux différents états de spin pouvant décrire le dimère fer-soufre : $B = 700 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E_{vib} = 800 \text{ cm}^{-1}$ (ce qui suppose donc $\Delta r_{vib} = 0.067 \text{ Å}$).

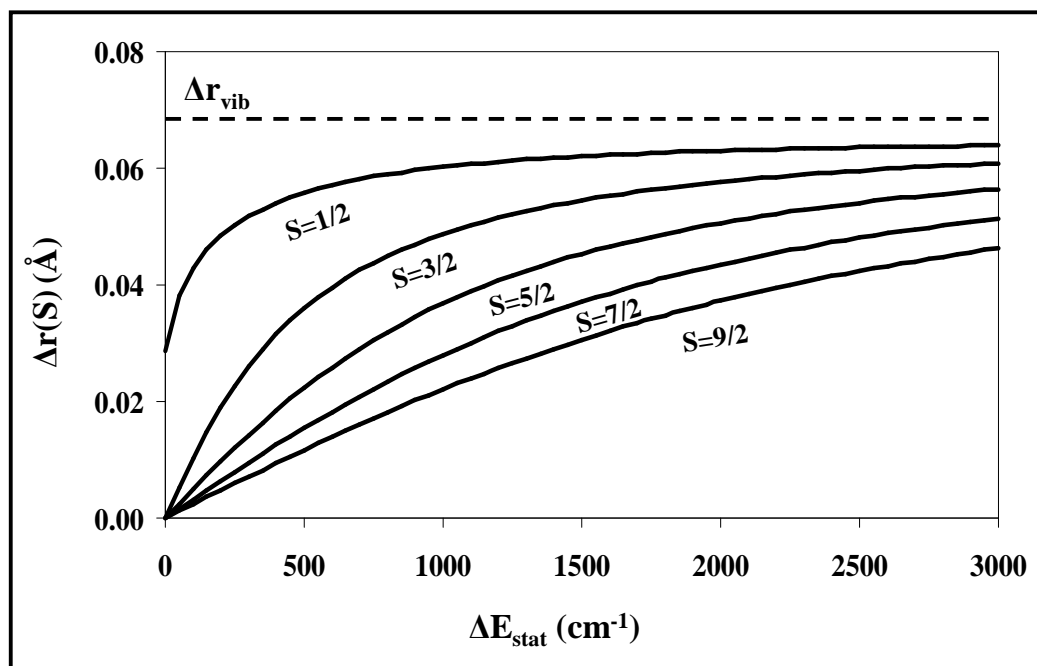


Figure 6.38 : Variation de la quantité $\Delta r(S)$ en fonction du paramètre ΔE_{stat}

On constate donc qu'à partir du moment où le terme statique ΔE_{stat} devient non nul, tous les états de spin commencent à être localisés sur un site préférentiel de fer. La prise en compte du terme statique conduit donc à une situation très différente de celle que nous avons étudiée jusqu'à présent où l'on considérait le terme vibronique comme seul facteur de piégeage de l'électron itinérant et seul l'état de spin $S=1/2$ (et éventuellement l'état $S=3/2$) pouvait être partiellement localisé.

Par analogie avec l'équation 6.31 et en utilisant les équations 6.34, l'équation 6.33 peut être reformulée comme suit :

$$\varepsilon_S(-) = \left(\frac{J_{\text{Heis}}}{2} \right) S(S+1) + \left(\frac{\Delta E_{\text{vib}}}{2} t^2(S) + \frac{\Delta E_{\text{vib}}}{2} + \Delta E_{\text{stat}} \right) - \sqrt{(\Delta E_{\text{vib}} t(S) + \Delta E_{\text{stat}})^2 + B^2 (S+1/2)^2} \quad (6.35)$$

Le paramètre $t(S)$ étant maintenant défini par : $t(S) = \Delta r(S)/\Delta r_{\text{vib}}$. Sous la racine carrée de l'expression 6.35, le terme vibronique apparaît sous la forme d'une contribution effective : $\Delta E_{\text{vib}}^{\text{eff}} = \Delta E_{\text{vib}} t(S)$. Nous avons représenté en figure 6.39 la variation du rapport $\Delta E_{\text{vib}}^{\text{eff}}/\Delta E_{\text{vib}}$ en fonction de la valeur prise par l'énergie statique ΔE_{stat} (avec $\Delta E_{\text{vib}} = 800 \text{ cm}^{-1}$ et $B = 700 \text{ cm}^{-1}$).

A l'aide de la figure 6.40, il peut être vérifié de manière numérique que, pour des valeurs d'énergie statique supérieures à 1000 cm^{-1} , les équations 6.33 et 6.35 deviennent indistingables de l'expression suivante :

$$\varepsilon_S(-) \approx \left(\frac{J_{\text{Heis}}}{2} \right) S(S+1) + (\Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{stat}}) - \sqrt{(\Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{stat}})^2 + B^2 (S+1/2)^2} \quad (6.36)$$

Nous avons ainsi représenté en figure 6.40 la variation des énergie $\varepsilon_S(-)$ en fonction de la valeur prise par l'énergie ΔE_{stat} (avec : $\Delta E_{\text{vib}} = 800 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{Heis}} = 400 \text{ cm}^{-1}$ et $B = 700 \text{ cm}^{-1}$). Nous avons tracé l'ensemble des courbes relatives aux différents états de spin pouvant décrire le dimère fer-soufre sachant que les courbes en trait continu font appel aux équations 6.33 et 6.35 tandis que les courbes en pointillés font appel à l'équation 6.36.

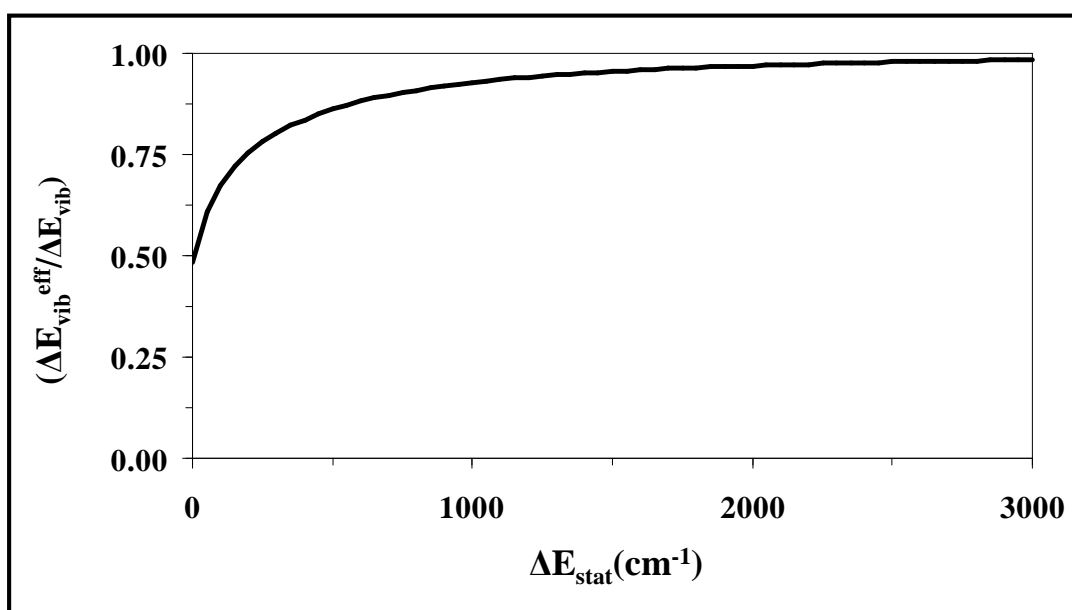


Figure 6.39 : Variation du rapport $(\Delta E_{\text{vib}}^{\text{eff}}/\Delta E_{\text{vib}})$ en fonction du paramètre ΔE_{stat}

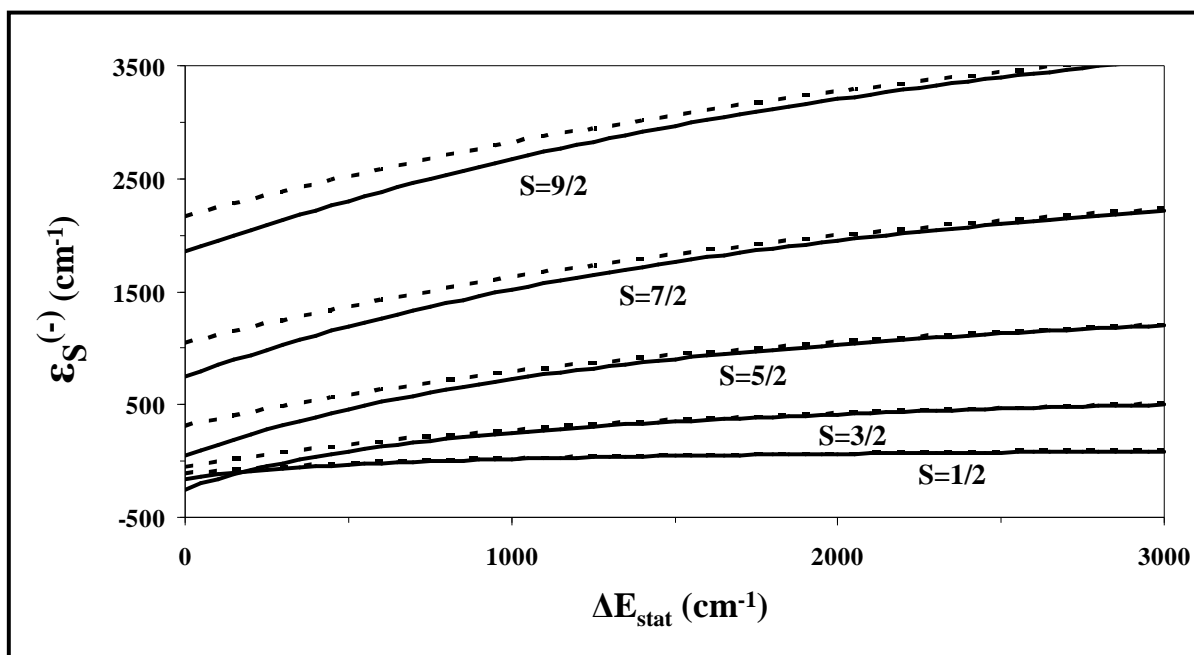


Figure 6.40 : Variation des énergies $\epsilon_S^{(\cdot)}$ en fonction du paramètre ΔE_{stat}

Il est intéressant de noter que l'équation 6.36 est formellement équivalente aux équations 6.18 et 6.32. Ainsi, plus les forces de piégeage seront importantes (grande valeur de ΔE_{stat}), plus la contribution vibronique effective s'approchera de sa valeur maximale ΔE_{vib} .

Dans la section résultats (VI.4.3), nous traiterons dans le détail des différentes contributions possibles à l'énergie statique ΔE_{stat} dans les centres $[2\text{Fe}-2\text{S}]$. Nous nous intéresserons notamment au facteur lié à l'orientation spécifique des ligands (ΔE_{Ω}) en ce qui concerne les agrégats issus de ferrédoxines de type plante. Nous étudierons également l'effet du remplacement des ligands soufrés par des ligands azotés (NH_3 , Imidazole ou Histidine) ou oxygénés (OH^- , OMe ou Sérine). La principale conséquence à ces substitutions sera l'apparition d'une dissymétrie chimique (ΔE_{chem}) entre les deux sites métalliques et on suppose que l'amplitude de ce terme devrait largement dominer aussi bien la contribution vibronique que le terme de double échange.

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, le traitement adéquat des centres fer-soufre de type Rieske et des systèmes mutants issus de ferrédoxines ou de Rieske requerrait une formulation du problème dynamique et statique dans son intégralité : il faudrait notamment définir différentes valeurs de paramètres k et λ de manière à ce que ceux-ci tiennent compte des diverses possibilités de nature chimique (S / N / O) des ligands de chaque site métallique. Cependant, nous n'avons pas été au-delà de ce constat; nous avons préféré adopter une démarche plus phénoménologique basée sur le calcul du paramètre de piégeage ΔE . Ainsi, pour l'ensemble des systèmes étudiés et en fonction de la complexité des modèles mis en place pour les calculs DFT, nous tenterons de décomposer les valeurs de ΔE que nous avons obtenues en différentes contributions telles que ΔE_{chem} , ΔE_{vib} , ΔE_{Ω} , ΔE_{solv} , etc.

Dans le but de pouvoir comparer l'expression approximée de l'équation 6.36 avec l'expression exacte issue des équations 6.33 et 6.35, nous avons représenté la variation de la constante d'échange effective $J_{\text{eff}} = (2/3)(\epsilon_{3/2} - \epsilon_{1/2})$ en fonction de la valeur prise par l'énergie ΔE_{stat} (avec $J_{\text{Heis}} = 400 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{\text{vib}} = 800 \text{ cm}^{-1}$ et $B = 700 \text{ cm}^{-1}$). La courbe en trait continu a été tracée à l'aide des équations 6.33 et 6.35 et correspond à la variation exacte de la quantité J_{eff} . La courbe en pointillés a été tracée à l'aide de l'équation 6.36 : elle correspond à la variation approximée de la quantité J_{eff} en fonction de différentes valeurs de contributions vibroniques telles que (a) $\Delta E_{\text{vib}} = 0 \text{ cm}^{-1}$ et (b) $\Delta E_{\text{vib}} = 800 \text{ cm}^{-1}$.

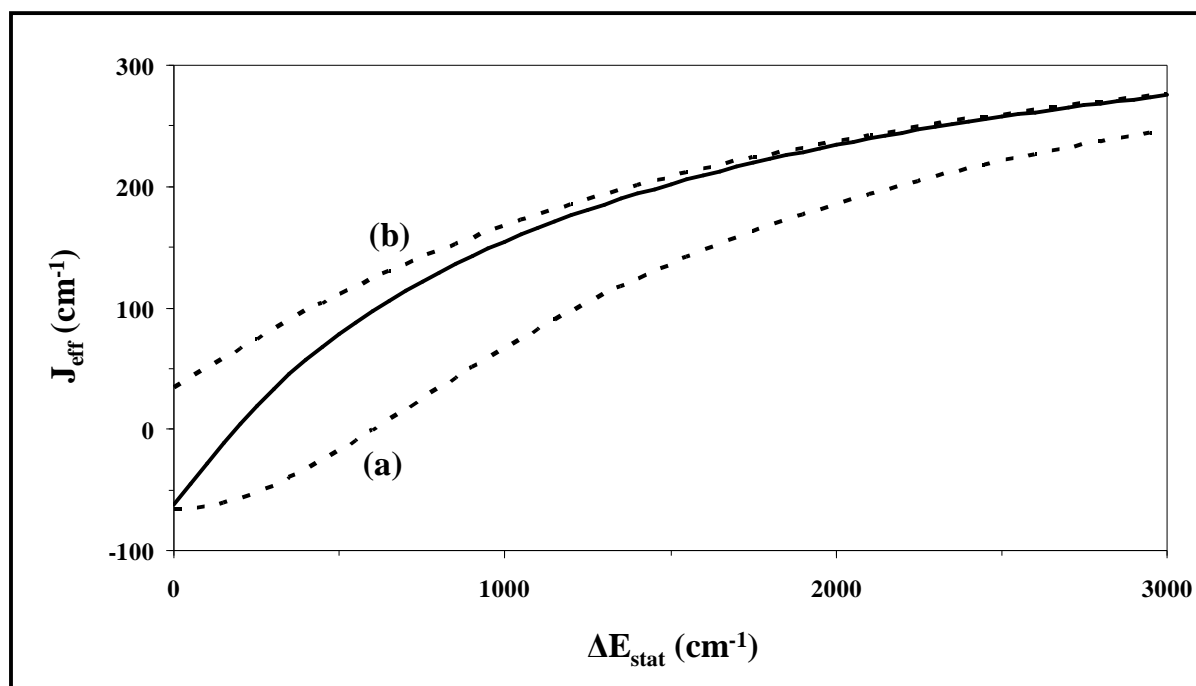


Figure 6.41 : Variation de la quantité J_{eff} en fonction du paramètre ΔE_{stat}

Il peut être vérifié que les équations 6.33 et 6.35 deviennent numériquement équivalentes à l'expression 6.36 pour de grandes valeurs d'énergie statique (ΔE_{stat} supérieure à 1000 cm^{-1}).

Pour les clusters fer-soufre issus de ferrédoxines de type plante, la valeur expérimentale de J_{eff} a été mesurée aux alentours de $150\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$. A l'aide de la figure ci-dessus, on peut déterminer que la valeur expérimentale sera atteinte pour une valeur d'énergie statique comprise entre 1000 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} (ou $1,4 \leq \Delta E_{\text{stat}}/B \leq 2,1$). Nous verrons par la suite que de telles valeurs de ΔE_{stat} peuvent être obtenues grâce aux effets de solvant.

A contrario, la possibilité d'accéder à une faible valeur de constante d'échange sera associée à une faible valeur d'énergie statique ce qui sera très intéressant pour ce qui concerne le cas des clusters II issus de la famille des xanthine oxydases ($J_{\text{eff}} \approx 40\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$).

Enfin, dans le cas des agrégats de type Rieske et des systèmes (ferrédoxines et Rieske), comme nous n'avons pas été en mesure de déterminer l'expression exacte des énergies des différents états de spin, notre démarche consistera donc à utiliser la relation 6.36; la contribution statique associées à ces clusters (ΔE_{chem}) étant supposée large en raison de la dissymétrie chimique de leurs ligands.

VI.3.3. Le calcul de la constante d'échange

Comme nous l'avons précédemment mentionné, les clusters [2Fe-2S] peuvent être considérés comme un ensemble (A,B) de deux monomères haut spin (HS) de type rubrédoxine en faible interaction magnétique entre eux. La description de ce type de systèmes fait appel à l'hamiltonien de spin de Heisenberg dont la forme est : $H_{Heis} = J_{Heis} \cdot \vec{S}_a \cdot \vec{S}_b$. Le premier exemple d'agrégat [2Fe-2S] d'intérêt biologique est le cluster oxydé $[\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}]$ pour lequel seul le terme H_{Heis} est opérant ce qui conduit donc à un état fondamental $S=0$. Pour le calcul des deux états de spin permettant de décrire le cluster fer-soufre oxydé, à savoir les états HS ($S=5$) et BS ($M_S=0$), il est possible de dériver une expression formelle reliant la constante d'échange isotrope $J_{Heis}(ox)$ aux énergies $E^{HS}(ox)$ et $E^{BS}(ox)$ provenant du calcul DFT des deux états de spin précités.

En utilisant la technique de projection de spin [109,110,134,135] et sachant que $S_A=S_B=5/2$, nous obtenons alors :

$$J_{Heis}(ox) = \frac{E^{HS}(ox) - E^{BS}(ox)}{2S_A S_B} = \frac{E^{HS}(ox) - E^{BS}(ox)}{(25/2)} \quad (6.37)$$

Dans le cas des agrégats [2Fe-2S] réduits, la constante d'échange isotrope de type Heisenberg, $J_{Heis}(rd)$, ne peut pas être obtenue directement à partir de la différence d'énergie ($E^{HS}(rd) - E^{BS}(rd)$) relative au calcul DFT des deux états de spin HS ($S=9/2$) et BS ($M_S=1/2$). La raison à ceci est tout simplement liée la compétition qui existe entre les termes de délocalisation électronique (terme B de double échange) et de localisation électronique (terme ΔE de piégeage).

Dans la figure 6.42, sur la partie gauche, nous avons représenté les deux configurations localisées notées "a" et "b", leurs échelles magnétiques de spin respectives de type Heisenberg étant séparées d'une quantité $2\Delta E$ (indépendamment de l'état de spin considéré). Sur la partie droite de cette même figure, pour un état de spin donné, nous avons schématisé l'effet croissant d'un terme $B(S+1/2)$. Dans le cas où $\Delta E = 0$ (configurations "a" et "b" dégénérées), on retrouvera le seul effet du terme de double échange $\pm B(S+1/2)$.

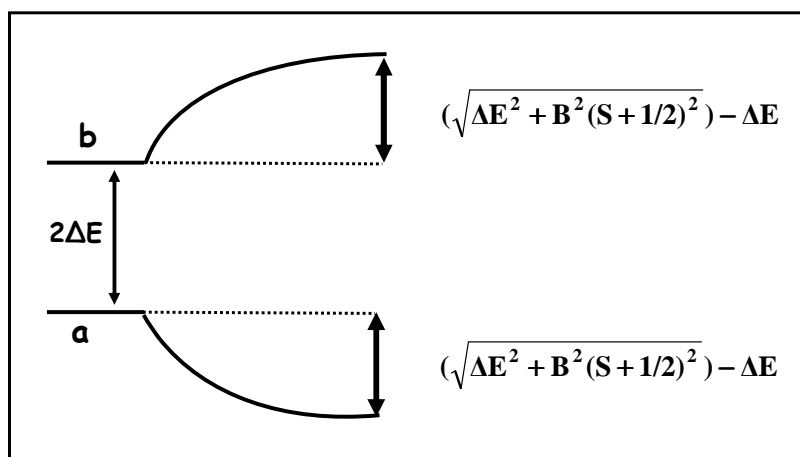


Figure 6.42 : Configurations électroniques localisées et délocalisées

A l'aide de la figure 6.42, l'énergie d'un état de spin donné peut alors être écrite comme :

$$\varepsilon_S(-) = \left(\frac{J_{Heis}}{2} \right) S(S+1) + \Delta E - \sqrt{\Delta E^2 + B^2 (S+1/2)^2} \quad (6.38)$$

ce qui n'est autre que l'équation 6.18 (on remarquera sa similitude formelle avec les équations 6.32 et 6.36). L'énergie DFT de l'état HS partiellement délocalisé doit être corrigée si l'on souhaite pouvoir accéder à l'énergie du plus bas état HS localisé (de type Heisenberg). Cet état, de spin $S=9/2$ ("a" : $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$), est en effet nécessaire pour le calcul de la constante d'échange isotrope $J_{Heis}(rd)$. La correction en énergie prendra donc la forme suivante :

$$E_{loc}^{HS}(rd) = E^{HS}(rd) + \sqrt{\Delta E^2 + 25B^2} - \Delta E \quad (6.39)$$

L'équation 6.39 admet les limites attendues : dans le cas où $\Delta E \rightarrow 0$, nous obtenons $E_{loc}^{HS}(rd) = E^{HS}(rd) - 5B$, correspondant à une situation de délocalisation électronique et dans le cas où $\Delta E/B \gg 1$, nous obtenons $E_{loc}^{HS}(rd) = E^{HS}(rd)$, correspondant à une situation de localisation électronique.

En utilisant la technique de projection de spin, nous pouvons donc accéder à la constante d'échange isotrope $J_{Heis}(rd)$ grâce à la relation suivante :

$$J_{Heis}(rd) = \frac{E_{loc}^{HS}(rd) - E_{BS}(rd)}{2S_A S_B} \quad (6.40)$$

Usuellement, ce qui est mesuré par des techniques telles que la Résonance Magnétique Nucléaire, la spectroscopie Mössbauer ou les expériences de susceptibilité magnétique est dépendant de la température et correspond à la différence d'énergie entre les deux états de spin $S=3/2$ et $S=1/2$. Ceci donne donc accès à la quantité $(3/2)J_{eff}(rd)$ sachant que J_{eff} est la constante d'échange effective du système étudié :

$$\frac{3J_{eff}(rd)}{2} = \frac{3J_{Heis}(rd)}{2} - \left(\sqrt{\Delta E^2 + 4B^2} - \sqrt{\Delta E^2 + B^2} \right) \quad (6.41)$$

En plus du terme de type Heisenberg, nous obtenons une contribution supplémentaire de la forme $(3/2)E_{ferro}(3/2-1/2)$ qui va favoriser un alignement ferromagnétique (parallèle) des spins du système [118,120,124]. On précisera également que la quantité $(3/2)E_{ferro}(3/2-1/2)$ n'est pas un terme de couplage ferromagnétique de type Heisenberg et prend la forme suivante :

$$\left(\frac{E_{Ferro}}{B} \right) = -\frac{2}{3} \left\{ 2\sqrt{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta E}{B} \right)^2} - \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta E}{B} \right)^2} \right\} \quad (6.42)$$

En figure 6.43, nous avons représenté les variations de la quantité (E_{ferro}/B) en fonction de la valeur prise par le rapport $\Delta E/B$. La courbe en trait continu représente la variation exacte de (E_{ferro}/B) et utilise les équations 6.35 et 6.42 avec $\Delta E_{vib} = 800 \text{ cm}^{-1}$ et $B = 700 \text{ cm}^{-1}$. Les courbes en traits pointillés représentent les variations approximées de (E_{ferro}/B) : elles utilisent l'équation 6.36 et différentes valeurs de contributions vibroniques avec (a) $\Delta E_{vib} = 0 \text{ cm}^{-1}$; (b) $\Delta E_{vib} = 400 \text{ cm}^{-1}$; (c) $\Delta E_{vib} = 800 \text{ cm}^{-1}$.

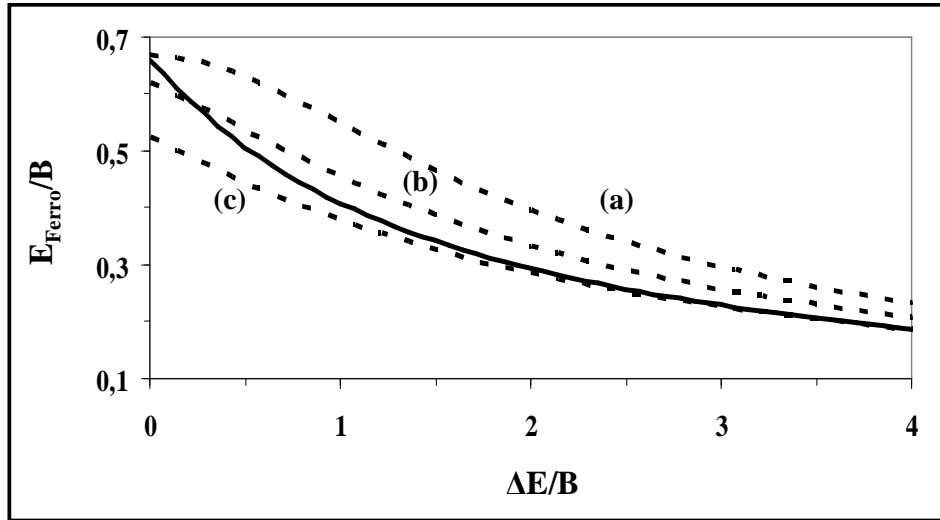


Figure 6.43: Variation du rapport (E_{Ferro}/B) en fonction du paramètre $\Delta E/B$

Pour une valeur constante de double échange B , on constate donc que la magnitude du terme E_{Ferro} décroît pour des valeurs croissantes de ΔE . Ceci correspond à l'effet attendu lorsque l'on va tendre à favoriser la localisation électronique du système en augmentant la valeur du terme de piégeage ΔE .

VI.3.4. Le calcul du tenseur \tilde{g}

Nous allons poursuivre notre approche phénoménologique en présentant la démarche adoptée pour le calcul du tenseur \tilde{g} dans les agrégats $[2\text{Fe-2S}]$. Cette quantité est définie comme une combinaison linéaire des tenseurs \tilde{g}_i locaux, notés $\tilde{g}_{A,B}$. Dans le cas d'une complète délocalisation électronique, le tenseur \tilde{g} correspondant prend la forme suivante :

$$g^{\text{deloc}} = \frac{1}{2} \left(\frac{5}{9} g_A^{3+} + \frac{4}{9} g_B^{2+} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{4}{9} g_A^{2+} + \frac{5}{9} g_B^{3+} \right) \quad (6.43)$$

sachant que $\{g_{A,B}^{2+,3+}\}$ sont les tenseurs locaux de chaque monomère et que les coefficients $5/9$ et $4/9$ résultent du couplage algébrique de spin correspondant à un alignement parallèle des spins locaux [136].

En raison du signe positif des coefficients de projection, on obtiendra $g_{\text{av}}^{\text{deloc}} > g_e (\approx 2.0023)$. Les tenseurs \tilde{g} pour les états de spin $S=1/2$ et $S=9/2$ diffèrent d'un facteur 9 tandis que les tenseurs locaux $\tilde{g}_{A,B}$ restent identiques.

Cependant, pour le cas d'une délocalisation électronique complète, on remarquera que l'équation 6.43 ne permet pas de tenir compte du fait que les structures électroniques des ions métalliques de fer changent car ceux-ci voient leurs charges respectives passer de $2+/3+$ à $2.5+$.

En pratique, nous extraierons directement les tenseurs \tilde{g} locaux, $g_{A,B}$, à partir des états HS correspondants. Nous aurons alors la relation suivante :

$$g^{deloc} \approx \frac{1}{2} g_A^{2.5+} + \frac{1}{2} g_B^{2.5+} \quad (6.44)$$

De manière numérique, et pour l'ensemble des systèmes considérés, nous avons calculé la valeur suivante : $g_{av}^{deloc}(1/2) = 2.030 \pm 0.005$. Nous reviendrons plus en détails sur ce résultat lors de la section VI.4.2 intitulée "Méthodologie DFT".

En cas de complète localisation électronique (formellement, $\Delta E/B \rightarrow \infty$), les tenseurs \tilde{g} locaux, $g_{A,B}$, peuvent être directement extraits des états BS localisés :

$$\begin{cases} g_a^{loc} = \frac{7}{3} g_A^{3+} - \frac{4}{3} g_B^{2+} & (c_a^2 = 1, c_b^2 = 0) \\ g_b^{loc} = -\frac{4}{3} g_A^{2+} + \frac{7}{3} g_B^{3+} & (c_a^2 = 0, c_b^2 = 1) \end{cases} \quad (6.45)$$

En raison de la présence du terme $-(4/3) g_{A,B}^{2+}$, on peut remarquer que la localisation électronique va avoir pour effet d'abaisser la valeur moyenne de tenseur \tilde{g} , g_{av} en dessous de la valeur de g_e (≈ 2.0023).

Dans le but de dériver une expression formelle de la valeur moyenne tenseur \tilde{g} , g_{av} , pour le cas très général de localisation/délocalisation électronique partielle, nous allons tout d'abord définir les deux limites (localisée et délocalisée) comme fonction du rapport $\Delta E/B$. Nous précisons que la dérivation que nous proposons ici est à relier avec le fait que l'on ne s'intéresse qu'à la valeur isotrope de tenseur \tilde{g} (la valeur moyenne g_{av}) et non à ses trois composantes individuelles $\{g_i\}$.

Dans un premier temps, nous allons introduire les termes de Zeeman localisés $Z_a^{loc} = \beta H g_a^{loc}$ et $Z_b^{loc} = \beta H g_b^{loc}$ dans le système matriciel défini dans l'équation 6.16 : on va donc effectuer les substitutions suivantes : $E_a \rightarrow E_a + Z_a^{loc}$ et $E_b \rightarrow E_b + Z_b^{loc}$. Il peut facilement être démontré que, à l'issue de l'introduction des termes Z_a^{loc} et Z_b^{loc} , la résolution du problème matriciel (4×4) impliquant les quatre fonctions localisées ($\Psi_a(\pm 1/2)$, $\Psi_b(\pm 1/2)$) (ou les deux doublets de Kramers correspondants) reste formellement équivalente à celle de l'équation 6.16.

Dans un second temps, dans le but de reproduire la limite attendue pour un cas de délocalisation électronique tel que $\Delta E/B \rightarrow 0$ (voir équation 6.44), nous allons introduire hors diagonale le terme $\delta Z = Z^{deloc} - Z^{ref}$ sachant que l'on définit Z^{deloc} par $Z^{deloc} = \beta H g_{av}^{deloc}$ et $Z^{ref} = (1/2)(Z_a^{loc} + Z_b^{loc})$ de sorte que Z^{ref} corresponde à la valeur moyenne des deux termes diagonaux. On va alors introduire le terme δZ en effectuant la substitution $(-E_B) \rightarrow (-E_B + \delta Z)$ dans le système matriciel de l'équation 6.16. On résoud alors le déterminant associé à ce nouveau système matriciel. Pour ce faire, on va effectuer un développement de ses solutions au premier ordre (en $Z/\Delta E$ et en Z/B) et on va les exprimer en termes de tenseurs \tilde{g} .

Cela nous conduit ainsi à la relation suivante :

$$g_{av} \approx \frac{g_a^{loc} + g_b^{loc}}{2} + \frac{\Delta E (g_a^{loc} - g_b^{loc})}{2\sqrt{\Delta E^2 + B^2}} + \frac{B}{\sqrt{\Delta E^2 + B^2}} \left(g^{deloc} - \frac{g_a^{loc} + g_b^{loc}}{2} \right) \quad (6.46)$$

De manière alternative et en utilisant l'équation 6.19, on peut obtenir :

$$\begin{cases} c_a^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta E}{\sqrt{\Delta E^2 + B^2}} \right) \\ c_b^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta E}{\sqrt{\Delta E^2 + B^2}} \right) \end{cases} \quad \& \quad 2c_a c_b = \frac{B}{\sqrt{\Delta E^2 + B^2}} \quad (6.47)$$

L'équation 6.46 prend alors la forme simplifiée suivante :

$$g_{av} = c_a^2 g_a^{loc} + c_b^2 g_b^{loc} + 2c_a c_b \left(g^{deloc} - \frac{g_a^{loc} + g_b^{loc}}{2} \right) \quad (6.48)$$

Afin d'illustrer le type de résultat auquel on peut accéder grâce à notre méthodologie de calcul du tenseur \tilde{g} dans les agrégats [2Fe-2S], nous avons choisi de considérer le cas simple du cluster de type Rieske. En anticipant sur la suite et sachant que pour ce système, nous avons calculé les quantités suivantes : $g_a^{loc} \approx g_b^{loc} \approx 1.88$, et $g^{deloc} \approx 2.03$, l'équation 6.68 devient alors : $g_{av} \approx 1.88 + 2c_a c_b \times 0.15$. En figure 6.44, nous avons représenté la variation de g_{av} de ce système en fonction de la valeur prise par le rapport $\Delta E/B$. La partie gauche de ce graphe correspond à la situation limite de délocalisation électronique ($\Delta E/B \rightarrow 0$) avec $g_{av} \approx g^{deloc} = 2.03$ tandis que la partie droite du graphe schématise la situation limite de localisation électronique ($\Delta E/B \rightarrow \infty$) avec $g_{av} \approx g^{loc} = 1.88$. Pour le cas considéré, la valeur expérimentale de $g_{av} \approx 1.91$ sera atteinte pour un rapport $\Delta E/B \approx 4.5$.

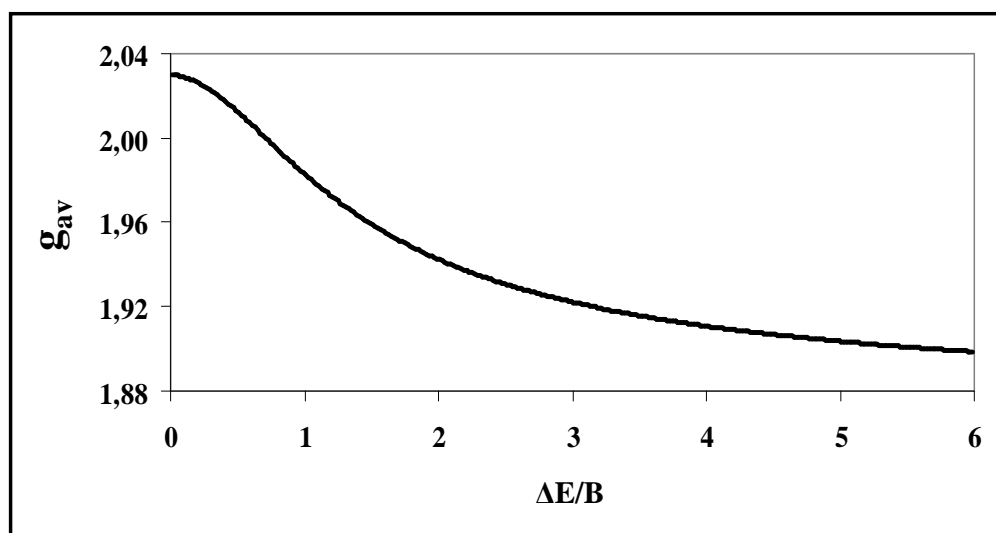


Figure 6.44 : Variation de la valeur moyenne g_{av} en fonction du paramètre $\Delta E/B$

De manière générale, pour chaque système fer-soufre que nous étudierons par la suite, nous calculerons les quatre tenseurs locaux $\{g_{A,B}^{2+,3+}\}$ puis nous représenterons la variation de la valeur moyenne g_{av} en fonction du rapport ($\Delta E/B$).

VI. 4. Applications aux protéines à centres [2Fe-2S]

Comme nous l'avons vu lors de la précédente section, la particularité des agrégats [2Fe-2S] réside dans la mise en évidence simple de la compétition intrinsèque existant entre deux termes : le terme de piégeage électronique ΔE et le paramètre de double-échange B . Cette compétition va avoir pour principal effet de moduler les propriétés électroniques et magnétiques des clusters considérés. Ce constat a pu être établi grâce aux nombreuses études expérimentales qui ont été entreprises dans le but de caractériser les agrégats fer-soufre. Parmi ces différentes investigations, nous pouvons notamment citer :

- La technique de Résonance Paramagnétique Electronique ou RPE donnant accès au tenseur \tilde{g} des systèmes étudiés [139-142]
- La technique de Résonance Magnétique Nucléaire ou RMN qui fournit le tenseur de déplacement chimique [143-146]
- La spectroscopie ENDOR (*Electron Nuclear DOuble Resonance*) donnant accès au tenseur hyperfin \tilde{A} [147-150]
- La spectroscopie Mössbauer qui fournit le déplacement isomérique δ et l'éclatement quadripolaire ΔE_Q [139, 151-152].

L'objet de la présente étude étant la rationalisation des variations de deux quantités physiques caractéristiques des agrégats [2Fe-2S], à savoir le valeur moyenne de tenseur \tilde{g} , notée g_{av} , et la constante d'échange effective J_{eff} , nous allons donc focaliser toute notre attention sur les études faisant appel à la technique RPE. Pour ce faire, nous allons donc entamer cette section en présentant brièvement l'ensemble des agrégats fer-soufre qui ont pu être caractérisés par cette technique et qui vont également être étudiés à l'aide du modèle phénoménologique que nous avons mis en place.

VI.4.1. Présentation des systèmes étudiés

Dans un premier temps, nous limiterons notre étude aux systèmes issus de protéines.

Pour commencer, nous nous intéresserons aux agrégats fer-soufre issus de protéines ferrédoxines. Comme nous l'avons introduit lors de la section VI.1, les clusters [2Fe-2S] issus de ces systèmes possèdent quatre ligands soufrés identiques, des cystéines notées C. Ces protéines se classent en trois familles distinctes (type plante, type bactérien/vertébré et type thiorédoxine) et sont communément caractérisées par une valeur moyenne g_{av} de 1,96.

Les études de spectroscopie RPE effectuées sur les systèmes [2Fe-2S] issus des ferrédoxines de type plante ont montré que ceux-ci présentaient un tenseur \tilde{g} rhombique (typiquement : $g_1 \approx 2,04$, $g_2 \approx 1,96$, $g_3 \approx 1,88$). Les études cristallographiques effectuées sur cette famille de protéines ont permis la cristallisation d'une structure à l'état réduit : il s'agit de la ferrédoxine de type plante issue de la bactérie *Anabaena* (PDB : 1CZP, résolution : 1.30 Å) [24]. Les études de spectroscopie RPE relatives aux clusters fer-soufre provenant de ferrédoxines de type de type adrénodoxine/putidarédoxine ont montré que le tenseur \tilde{g} de ces systèmes était axial (typiquement : $g_1 \approx 2,02$, $g_2 \approx g_3 \approx 1,94$) [74]. Les études cristallographiques relatives à cette famille de protéines ont permis la cristallisation d'une structure à l'état réduit : il s'agit de la putirédoxine issu de la bactérie *Pseudomonas putida*, ce système ayant été cristallisé à l'état réduit (PDB : 1XLQ, résolution : 1.45 Å) [29].

Nous considérerons également le cas des protéines de type Rieske. Les clusters [2Fe-2S] issus de ces systèmes possèdent des ligands présentant une dissymétrie chimique de sorte que le site ferrique possède deux ligands soufrés (C) tandis que le site ferreux possède deux ligands azotés, des histidines notées (H). Les protéines Rieske sont caractérisées par une valeur commune g_{av} de 1,91 [76-84, 142]. Actuellement, une seule structure cristallographique de ce type de protéine a pu être obtenue à l'état réduit : il s'agit de la Rieske issue de l'archée *Solfobolus acidocladarius* (PDB : 1JM1, résolution : 1.1 Å) [46].

Par la suite, nous étudierons les formes mutantes de ces deux familles de protéines.

Nous nous intéresserons au cas des agrégats fer-soufre associés aux quatre systèmes mutants de la ferrédoxine de type plante issue de la bactérie *Anabaena*. Ces systèmes sont notés (C41S, C46S, C49S et C79S) et correspondent au simple remplacement d'un ligand soufré (C) par un ligand oxygéné, la sérine notée (S). Les études de ces mutants ont été effectuées par spectroscopie RPE : le système (C41S) présente une valeur moyenne g_{av} de 1,917 significativement plus basse que celles relatives aux trois autres mutants : 1,953 (C46S); 1,947 (C49S) et 1,950 (C79S) [154,155]. Actuellement, une seule structure cristallographique de ces systèmes a pu être résolue à l'état oxydé : il s'agit du mutant C49S (PDB : 1QOA, résolution : 1.1 Å) [154].

Récemment, une étude similaire à celle-ci a été entreprise pour caractériser la forme sauvage et les formes mutées (Cys \leftrightarrow Ser) de la protéine ferrédoxine issue de la bactérie *Clostridium pasteurianum* (Cp) [116-118, 156,157]. La protéine se présente sous la forme d'un homodimère et chaque sous-unité contient un agrégat [2Fe-2S]. La protéine a été étudiée par spectroscopie RPE sous ses trois formes : l'agrégat fer-soufre correspondant à la forme sauvage présente une valeur moyenne g_{av} de 1,96 avec $g_1 \approx 2,00$, $g_2 \approx 1,95$ et $g_3 \approx 1,92$ tandis que les deux formes mutées présentent deux valeurs moyennes g_{av} plus basses : 1,935 (C56S) et 1,937 (C60S). Ces valeurs sont de nouveau dans une gamme intermédiaire à celles des agrégats fer-soufre de type Rieske (1,96) et ferrédoxines (1,91).

Actuellement, aucune structure cristallographique des systèmes issus de Cp n'a pu être résolue tandis que celle du système analogue *Aquifex aeolicus* (Aa) a pu être obtenue à l'état oxydé aussi bien pour le cas de la forme sauvage (PDB : JM2A, résolution : 1.5 Å) que pour ceux des deux formes mutées C56S (PDB : 1M2B, résolution : 1.25 Å) et C60S (PDB : 1M2D, résolution : 1.05 Å) [32]. Il a été montré que les systèmes mutants de Cp présentaient à l'état fondamental un mélange des états de spin $S=1/2$ et $S=9/2$ [116-118].

Enfin, nous étudierons le cas de l'agrégat fer-soufre issu du système mutant de type Rieske (H64C) et au sein duquel un ligand azoté (H) a été remplacé par un ligand soufré (C). Cet agrégat a été étudié dans l'état réduit par spectroscopie RPE ce qui a conduit à l'observation d'un signal quasi-axial avec : $g_1 \approx 2,00$ et $g_2 \approx g_3 \approx 1,92$. Cet agrégat est caractérisé par une valeur moyenne g_{av} de 1,947 ce qui correspond à une valeur intermédiaire à celle obtenue dans le cas des systèmes de type ferrédoxines (1,96) et Rieske (1,91)[153]. La structure cristallographique de ce système mutant n'est pas connue.

L'ensemble des données que nous venons de présenter est résumé dans tableau 6.12.

Systèmes	Ligands	g_1	g_2	g_3	g_{av}
CZP sauvage	(C ₂)(C ₂)	2,05	1,96	1,88	1,96
CZP (C41S)	(SC)(C ₂)	2,02	1,91	1,82	1,917
CZP (C46S)	(CS)(C ₂)	2,02	1,95	1,89	1,953
QOA (C49S)	(C ₂)(SC)	2,02	1,92	1,90	1,947
CZP (C79S)	(C ₂)(CS)	2,03	1,93	1,89	1,950
XLQ WT Fd	(C ₂)(C ₂)	2,02	1,940	1,940	1,96
M2A sauvage	(C ₂)(C ₂)	2,004	1,948	1,922	1,958
M2B (C56S)	(SC)(C ₂)	2,007	1,916	1,883	1,935
M2D (C60S)	(CS)(C ₂)	2,005	1,923	1,882	1,937
XO Clusters I	(C ₂)(C ₂)	[2,01-2,04]	[1,93-1,95]	[1,89-1,92]	[1,95-1,97]
XO Clusters II	(C ₂)(C ₂)	[2,06-2,16]	[1,97-2,01]	[1,87-1,92]	[1,97-2,01]
Rieske pH 7	(H ₂)(C ₂)	2,02	1,90	1,81	1,91
Rieske (H64C)	(HC)(C ₂)	2,00	1,92	1,92	1,947
Rieske pH 14	((H-déprot) ₂)(C ₂)	2,14	1,94	1,81	1,97

Tableau 6.12 : Valeurs moyennes g_{av} de divers centres [2Fe-2S]

Dans un second temps, nous avons étendu notre étude à celles des agrégats fer-soufre issus d'analogues synthétiques. Pour ces systèmes, il a été supposé que les données expérimentales de spectroscopie RPE étaient directement liées aux effets de solvant dans la mesure où ces systèmes couvrent une gamme de valeurs moyennes g_{av} allant de 1,91 à 1,96 [86-88]. Le tableau 6.13 présente ainsi le cas du complexe modèle réduit [2Fe-2S](SC₆H₅)₄ [65-68] et les différentes valeurs de composantes de tenseur \tilde{g} mesurées pour ce système selon les conditions de cristallisation et la nature du solvant utilisé.

Solvant		g_1	g_2	g_3	g_{av}
dmf (nv)		2,001	1,954	1,913	1,956
mpo (nv)		2,002	1,953	1,913	1,956
PhCN (nv)		2,001	1,952	1,911	1,955
dmf (v)	0,1 mol dm ⁻³ [Nbu ⁿ ₄][ClO ₄]	2,014	1,910	1,871	1,932
dmf (v)	17% CH ₂ Cl ₂	2,014	1,908	1,871	1,931
dmf (v)	5% H ₂ O	2,013	1,911	1,872	1,932
dmf (dv)	0,1 mol dm ⁻³ [Nbu ⁿ ₄][ClO ₄]	2,021	1,901	1,822	1,915
mpo (v)	0,2 mol dm ⁻³ [Nbu ⁿ ₄][ClO ₄]	2,019	1,895	1,820	1,911
dmf (v)	0,1 mol dm ⁻³ [Nbu ⁿ ₄][ClO ₄] + Bu ^t SH 50 fois en excès	2,019	1,887	1,845	1,917
dmf (v)	0,1 mol dm ⁻³ [Nbu ⁿ ₄][ClO ₄] + EtSH 50 fois en excès	2,020	1,894	1,846	1,920

Tableau 6.13 : Variation de valeurs moyennes g_{av} du complexe [2Fe-2S](SC₆H₅)₄

On précise que les abréviations utilisées dans le tableau 6.13 sont les suivantes : dmf = NN-diméthylformamide, mpo = acide sulfonique 3(n-morpholino)propane, nv = “non vitreux”, v = “vitreux”, et dv = dévitrifié.

On constate que la plus grande valeur moyenne ($g_{av} > 1,955$) est atteinte lorsqu'un solvant non vitreux est utilisé. Ceci conduit à un haut degré de cristallinité avant refroidissement du composé. La présence de faibles quantités de dichlorométhane CH_2Cl_2 ou d'eau H_2O génère une vitrification du solvant dmf ce qui se traduit par un abaissement de la valeur moyenne : $g_{av} \approx 1,93$. Finalement, l'ajout de larges excès de composés thiols (Bu^1SH ou $EtSH$) en présence de solvant dmf (ou la présence de traces de $[Nbu^4][ClO_4]$ dans le solvant mpo) conduit la valeur moyenne g_{av} à sa valeur minimale comprise entre 1,91 et 1,92.

Pour rationaliser ces variations de valeurs moyennes du tenseur \tilde{g} , les auteurs ont proposé une explication basée sur de possibles modifications chimiques des ligands terminaux de ce système. Parmi les différentes possibilités envisagées, il y a le remplacement d'un (ou de plusieurs) ligand(s) soufré(s) par des ligands oxygénés ou azotés ou l'éventuelle protonation d'un ou de plusieurs des ces ligands en présence d'excès de composés thiols.

Dans un troisième et dernier temps, nous nous intéresserons au système Rieske à pH 14 (la Rieske déprotonée) et aux xanthine oxydases.

Récemment, la protéine Rieske issue de la bactérie *Thermus thermophilus* (*Tt*) a été étudiée par spectroscopie RPE à pH 14 ce qui a conduit à l'obtention d'une grande valeur moyenne ($g_{av} \approx 1,97$) comparée à celle qui est généralement associée aux systèmes Rieske protonés ($g_{av} \approx 1,91$). Les auteurs de cette étude [158] ont observé un élargissement des raies RPE et ont constaté une haute anisotropie pour ce qui concerne les composantes de tenseur \tilde{g} de ce système (1,81; 1,94 et 2,14) dont les deux ligands histidinyles ont chacun perdu un proton (H-déprot). Ils ont alors proposé d'expliquer ces résultats en invoquant le terme d'échange antisymétrique de la forme $\vec{d}_{ab} [\vec{S}_a \times \vec{S}_b]$ [159]. Ce terme conduit au mélange de l'état fondamental $S=1/2$ avec l'état excité $S=3/2$. La dépendance en température du signal RPE a également été étudiée ce qui a permis de déterminer la valeur expérimentale de la constante d'échange effective $J_{eff} \approx 43 \text{ cm}^{-1}$. La valeur obtenue est relativement faible puisque, à titre de comparaison, les valeurs correspondantes pour les Rieske protonées sont comprises entre 130 cm^{-1} et 380 cm^{-1} [160-162].

Par la suite, De Oliveira *et al.* ont établi un lien entre les données expérimentales particulières qui ont été obtenues lors de l'étude de la Rieske à pH basique (larges valeurs de composantes $\{g_i\}$ et élargissement des raies RPE) et celles qui ont été reportées pour le cas du cluster II issu de la famille des xanthine oxydases [163]. Toutes les protéines de cette catégorie contiennent deux clusters fer-soufre (notés I et II) de la forme $[2Fe-2S](Cys)_4$. Le cluster I est profondément enfoui au sein de la protéine et conduit à un signal RPE analogue à celui détecté dans le cas des systèmes ferrédoxines ($g_{av} \approx 1,96$) tandis que le cluster II est localisé à la surface de la protéine et conduit à l'obtention de valeurs moyennes g_{av} assez inhabituelles puisque celles-ci couvrent une gamme allant de 1,97 à 2,01. Ce constat est principalement lié à la présence d'une grande valeur de composante $\{g_1\}$ comprise entre 2,06 et 2,16 pour le cluster II alors même que cette composante varie entre 2,01 et 2,05 pour les clusters I et les agrégats de type ferrédoxines.

De plus, il a également été déterminé que les clusters II présentaient une constante d'échange effective de faible valeur ($J_{eff} \approx 40 \text{ cm}^{-1}$) [163] en comparaison des agrégats fer-soufre de type ferrédoxine ($120 \text{ cm}^{-1} < J_{eff} < 150 \text{ cm}^{-1}$) [86,132,160] dont ils sont structuralement proches en termes d'angles dièdres Fe-Fe-S-C. Notre objectif va consister à déterminer les facteurs pouvant conduire à de telles variations des propriétés physiques ($\{g_{av}\}$ et $\{J_{eff}\}$) dans les clusters I et II issus de la famille des xanthine oxydases.

Un des facteurs que nous n'avons pas encore évoqué dans cette introduction est l'effet de solvant. En effet, il est bien connu que le cluster fer-soufre issu de ferrédoxines de type plante est situé à proximité de la surface de la protéine ce qui leur confère une accessibilité au solvant. Nous supposons donc que la différence de constantes diélectriques entre l'intérieur de la protéine ($2 < \epsilon < 10$) et l'extérieur ($\epsilon \approx 80$ pour l'eau) va jouer un rôle significatif dans la détermination de la valeur finale de rapport $\Delta E/B$, à condition que l'axe Fe-Fe soit orienté de manière perpendiculaire à la surface de la protéine. Une telle orientation va permettre de maximiser l'effet de drainage de charges et accroître la localisation de l'électron itinérant sur le site métallique proche de la surface de la protéine. Par la suite, nous verrons que cet effet peut être totalement différent selon le type d'agrégats fer-soufre étudiés (issu des ferrédoxines de type plante ou des xanthine oxydases).

De manière générale, nous allons essayer de rationaliser les valeurs moyennes g_{av} d'un ensemble très varié de clusters fer-soufre à l'aide du calcul de la quantité $\Delta E/B$. Notre objectif consistera donc à quantifier l'impact de différentes contributions statiques, à savoir les facteurs extrinsèques tels que la solvation (ΔE_{solv}) ou le réseau de liaisons hydrogènes (ΔE_H) tout comme les effets intrinsèques à l'agrégat fer-soufre telles que la conformation (ΔE_{Ω}) ou la nature chimique des ligands (E_{chem}).

Au cours de cette étude, nous tenterons d'illustrer, de manière semi-quantitative et aussi simplement que possible, l'ensemble des effets pouvant affecter les valeurs moyennes de tenseur \tilde{g} de clusters [2Fe-2S], celles-ci admettant une plage de variation comprise entre 1,91 et 2,01. Le principe de base de notre analyse peut être résumé de la manière suivante : un système électroniquement délocalisé présente une valeur moyenne g_{av} élevée tandis qu'un système électroniquement localisé admettra une valeur moyenne g_{av} faible. C'est cet état de fait qui fera la principale différence entre les agrégats fer-soufre de ferrédoxines de type plante ($g_{av} \approx 1.96$) et ceux de type Rieske ($g_{av} \approx 1.91$) admettant une dissymétrie chimique (H versus C).

Le traitement de ces deux cas, tout comme celui de la situation intermédiaire (celles des mutants et des complexes modèles), nécessitera une estimation de la magnitude des forces de piégeage ce qui sera possible par le calcul des états de haut spin (HS, $S=9/2$) et de symétrie brisée (BS, $M_s=1/2$). Les états de spin $S=9/2$ correspondent à des états totalement délocalisés dans le cas des molécules modèles [2Fe-2S](Lig)₄ admettant une symétrie géométrique et chimique tandis que ces mêmes états seront quasiment localisés dans le cas de systèmes de type Rieske. Un moyen simple d'évaluer le degré de localisation/délocalisation de la structure électronique de l'état HS consiste à considérer l'orbitale moléculaire accueillant l'électron itinérant (la HOMO) : à l'aide de l'équation 6.22, il est possible de relier le rapport des coefficients associés aux orbitales de fer dz_A^2/dz_B^2 au ratio $\Delta E/B$ sachant que le terme de piégeage ΔE contiendra l'ensemble des contributions prises en compte lors de la construction du modèle et susceptibles d'affecter directement l'électron réducteur de l'agrégat fer-soufre.

A contrario, les états BS sont électroniquement localisés par construction [164-166] ce qui revient à considérer de manière formelle le cas $\Delta E/B \rightarrow \infty$. En d'autres termes, les états BS sont adaptés pour la description des dimères à valence mixte présentant "naturellement" une localisation des valences (cas des agrégats de type Rieske).

Au final, l'estimation du rapport $\Delta E/B$ va servir d'index commun pour la comparaison et la classification des structures électroniques (délocalisée : classe III, localisée : classe I et intermédiaire : classe II [126]) des divers clusters [2Fe-2S] étudiés, ce qui nous permettra d'établir un cadre conceptuel pour la rationalisation des valeurs moyennes $\{g_{av}\}$.

Il est important de garder à l'esprit que le calcul du ratio $\Delta E/B$ va dépendre du type de modèle employé (ligands, environnement : matrice protéique et/ou effet de solvant, liaisons hydrogènes, etc.) et cadre théorique utilisé (type de potentiel d'échange-corrélation : GGA ou hybride). Pour cette dernière raison, nous allons effectuer le calcul du rapport $\Delta E/B$ pour un potentiel d'échange-corrélation donné et dans la mesure où on ne s'intéressera pas aux valeurs absolues mais plutôt aux tendances qui s'en dégagent, cela confère un caractère phénoménologique à notre approche. Dans ce qui suit, nous allons donc présenter la méthodologie DFT que nous avons employée pour l'ensemble de cette étude.

VI.4.2. Méthodologie DFT

- Calcul du tenseur \tilde{g}

La démarche adoptée pour l'estimation de cette quantité est strictement analogue à celle de Gambarelli et Mouesca et nous rappelons que ce calcul fait appel à une expression simplifiée résultant d'un calcul utilisant la méthode des perturbations poussée aux développements de second ordre (équation 6.4 et 6.5). Les tenseurs locaux \tilde{g}_i des monomères Fe^{2+} et Fe^{3+} seront calculés à partir des états BS réduits des dimères $[\text{2Fe-2S}]$ étudiés. On rappelle également que l'état BS n'est pas un état pur de spin $S=1/2$ mais qu'il s'agit d'un état fictif de spin mixte ($M_s=1/2$) utilisant un formalisme monodéterminantal permettant la localisation spatiale des électrons α (respectivement β) de part et d'autre du dimère sur chacun des sites métalliques de fer [164-166]. Cette localisation spatiale artificielle sera donc le facteur clé nous permettant d'accéder au calcul des tenseurs locaux \tilde{g}_i . Pour le cas de l'état HS de l'ensemble des systèmes fer-soufre considérés, nos calculs DFT nous ont systématiquement conduit à la valeur $g^{\text{HS}} = 2,03 \pm 0.005$. Pour ce qui concerne l'état de spin $S=9/2$ du centre fer-soufre issu de *Clostridium pasteurianum*, cette même valeur g^{HS} a été expérimentalement mesurée entre 2,03 et 2,04. Par conséquent, nous utiliserons $g^{\text{HS}} = 2.03$ pour l'intégralité de notre étude [115-117].

- Structure électronique et Potentiels d'échange-corrélation

Pour le calcul de la structure électronique des systèmes $[\text{2Fe-2S}]$ étudiés, nous avons utilisé le logiciel de chimie quantique ADF 2006 développé par Bearends *et al.* [167-171]. Comme nous l'avons précédemment mentionné, la majeure partie de nos calculs DFT fait appel au potentiel d'échange-corrélation de type GGA BP86 [173-176]. De manière alternative, nous avons également fait appel au potentiel hybride B3LYP correspondant à l'inclusion de 20% d'échange HF explicite au sein du potentiel d'échange-corrélation [173, 174, 177, 178]. Nos calculs sont réalisés en précision quatre avec une base Triple Zeta plus deux fonctions de polarisation (TZ2P) pour l'ensemble des atomes constitutifs des agrégats étudiés (Fe,S,O,N,C,H). Nous rappelons que le calcul du tenseur \tilde{g} des systèmes fer-soufre considérés nécessite une évaluation fine des énergies de transitions optiques.

Comme nous l'avons précédemment établi, la procédure de l'état de transition de Slater combiné au potentiel d'échange-corrélation BP86 tend à la surestimation des énergies d'excitations entre orbitales moléculaires, énergies qui sont réduites de moitié lorsque l'on utilise le potentiel hybride B3LYP. Ce dernier potentiel ne permettant pas d'accéder à l'ensemble des énergies souhaitées, nous utiliserons donc la procédure de l'état de transition de Slater combiné au potentiel BP86 et nous appliquerons systématiquement un facteur de réduction commun de 50% à l'ensemble des énergies d'excitations (métal-métal) que nous calculerons.

- Calcul de la constante d'échange J_{Heis}

Pour ce qui concerne le calcul la constante d'échange de Heisenberg (J_{Heis}), nous nous sommes intéressée à divers modèles de centres fer-soufre parmi lesquels :

- des systèmes modèles de ferrédoxine de type plante (ligands $(\text{SH})_4$ pour la forme sauvage et ligands $(\text{SH})_3(\text{OH})$ pour la forme mutée);
- des systèmes modèles de type Rieske (ligands $(\text{SH})_2(\text{NH}_3)_2$ pour la forme sauvage et ligands $(\text{SH})_3(\text{NH}_3)$ pour la forme mutée);
- un système modèle bisubstitué (ligands $(\text{SH})_2(\text{OH})_2$).

Nous avons ensuite répertorié dans le tableau 6.14 l'ensemble des valeurs J_{Heis} obtenues pour ces divers systèmes modèles dans l'état oxydé et dans l'état réduit. En raison de la petite taille de ces centres fer-soufre, nous avons pu utiliser les potentiels d'échange-corrélation BP86 et B3LYP et nous avons été en mesure de converger les structures électroniques et états de transition de Slater relatifs aux états HS ($S=9/2$) des différents systèmes modèles étudiés. Nous avons pu estimer les écarts énergétiques de Slater $\Delta\epsilon_{9/2}(\text{SL})$ (voir équation 6.20 et figure 6.31), ce qui nous a permis de pouvoir comparer les valeurs de paramètres J_{Heis} , B et ΔE fournis par ces deux potentiels .

Ligands	$(\text{SH})_4$		$(\text{SH})_3(\text{NH}_3)$		$(\text{SH})_2(\text{NH}_3)_2$		$(\text{SH})_3(\text{OH})$		$(\text{SH})_2(\text{OH})_2$	
potentiel	VBP	B3LYP	VBP	B3LYP	VBP	B3LYP	VBP	B3LYP	VBP	B3LYP
$J_{\text{Heis}}(\text{OX})$	705	408	746	429	773	411	688	375	671	378
$\Delta\epsilon(\text{SL})$	3420	3140	3944	2694	4202	3517	4234	2944	4642	2960
B	342	(314)	384	188	374	(132)	403	(234)	399	(160)
$\Delta E(\text{HS})$	0	(0)	460	965	959	(1631)	643	(893)	1187	(1245)
$J_{\text{Heis}}(\text{RD})$	545	411	637	405	655	432	573	323	545	334

Tableau 6.14 : Valeurs des constante d'échange J_{Heis} de divers systèmes modèles simples.

Pour le moment, nous ne discuterons pas des valeurs réduites de J_{Heis} et nous allons nous focaliser sur les valeurs de constantes d'échange oxydées. On constate que le potentiel B3LYP donne accès à des valeurs qui sont en bon accord avec l'expérience. Par conséquent, le calcul théorique du paramètre $J_{\text{Heis}}(\text{OX/RD})$ sera effectué en utilisant ce potentiel hybride. Lorsque l'on s'intéressera à des agrégats fer-soufre de tailles plus conséquentes, il sera généralement impossible d'accéder à la valeur du gap $\Delta\epsilon_{9/2}(\text{SL})$ avec le potentiel B3LYP. La procédure alternative consistera donc à calculer ces états avec le potentiel BP86 puis à corriger l'énergie du gap $\Delta\epsilon_{9/2}(\text{SL})$ du facteur de réduction approprié (correspondant au simple rapport des valeurs $\Delta\epsilon_{\text{B3LYP}}(\text{SL})/\Delta\epsilon_{\text{BP}}(\text{SL})$ issues du tableau ci-dessus). Cette démarche permettra d'estimer les constantes d'échange de Heisenberg à un niveau B3LYP. *A contrario*, ce potentiel contracte davantage les orbitales magnétiques des états HS correspondants ce qui se traduit par la surestimation des ratios $\Delta E/B$. Pour cette raison, les rapports $\Delta E/B$ tout comme l'estimation de la contribution ferromagnétique seront calculés en utilisant les données des structures électroniques convergées avec le potentiel BP86.

- Géométries

Enfin, pour ce qui concerne les géométries des agrégats [2Fe-2S] que nous avons utilisées lors de nos calculs DFT, nous nous sommes basée sur les données de cristallographie aux rayons X lorsque celles-ci étaient disponibles. Nos systèmes modèles de centres fer-soufre de ferrédoxine de type plante et de type putidarédoxine ont été construits grâce aux données structurales de la bactérie *Anabaena* dans son état réduit (PDB : 1CZP, résolution : 1.30 Å) [24] et du mutant réduit C73S de la bactérie *Pseudomonas putida* (PDB : 1XLQ, résolution : 1.45 Å) [29]. Nous avons également utilisé différents ligands tels que SH^- , SCH_3^- et $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COH}^-$ (cystéine) tout en préservant les angles dièdres de ces clusters.

Pour l'étude des systèmes mutants de ferrédoxines de type plante, nous avons construit nos modèles grâce aux données structurales du mutant C49S issu de la bactérie *Anabaena* dans son état oxydé (PDB : 1QOA, résolution : 1.1 Å) [154].

Pour les systèmes modèles de ferrédoxines de type thiorédoxine, nous avons fait appel aux données structurales de la forme sauvage et des deux formes mutées C56S et C60S issues de la bactérie *Aquifex aeolicus* dans son état oxydé (PDB : JM2A, résolution : 1.5 Å, PDB : 1M2B, résolution : 1.25 Å et PDB : 1M2D, résolution : 1.05 Å) [32].

Pour l'étude des clusters fer-soufre de la famille des xanthines oxydases, nous considérerons deux systèmes modèles basés sur les données structurales de l'agrégat [2Fe-2S] issu, d'une part, de l'aldéhyde oxidoréductase de *Desulfovibrio gigas* dans son état oxydé (PDB : 1VLB, résolution : 1.3 Å) [38]. et, d'autre part, de la xanthine déshydrogénase isolée dans le lait bovin (PDB : 1FO4, résolution : 2.1 Å) [179].

La prise en compte des analogues synthétiques sera possible grâce aux données cristallographiques du complexe [2Fe-2S]($\text{SC}_6\text{H}_4\text{-Cl}$)₄ étudié à l'état oxydé [180].

Pour finir, tous nos modèles de systèmes de type Rieske seront basés sur les données cristallographiques du cluster fer-soufre issu de la bactérie *Sulfolobus acidocaldarius* (PDB : 1JM1, résolution : 1.1 Å) [46] et feront appel à différents ligands tels que NH_3 , Imidazole, $\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_4$ (histidine protonée) et $\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3^-$ (histidine déprotonée).

VI.4.3. Ferrédoxines et Rieske

- Effet des groupements carbonyles des ligands sur la valeur moyenne g_{av}

Pour commencer, nous allons nous intéresser au possible impact de la présence de groupements carbonyles sur la valeur moyenne g_{av} des agrégats fer-soufre de ferrédoxines et de Rieske. Dans cette section, les tenseurs \tilde{g} sont calculés à partir des états BS ce qui impose donc une situation de localisation électronique. Nous avons construit un ensemble varié de modèles de ferrédoxines de type plante [2Fe-2S](SR)₄ et de systèmes de Rieske [2Fe-2S](NR')₂(SR)₂ sachant que (SR) représente les ligands SCH_3 ou Cystéine et (NR') correspond aux ligands NH_3 , Imidazole ou Histidine. Ces systèmes modèles ont pour bases respectives les données cristallographiques des références PDB 1CZP [24] et 1JM1 [46]. On rappelle que le site réduit dans les ferrédoxines de plante est le site Fe#1 tandis que c'est le site Fe#2 qui porte l'électron supplémentaire dans les Rieske. A partir de là, nous avons tenté de déterminer s'il existait un effet de ligand pouvant affecter le tenseur local \tilde{g}_i de l'ion ferreux de ces différents systèmes. L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le tableau 6.15.

Ligands Fe1	Ligands Fe#2	$g_a(\text{BS1})$	$g_b(\text{BS2})$	$\Delta E(\text{HS})/\text{B}$	g_{av}
(SCH ₃) ₂	(NH ₃) ₂	1,873	1,853	4,88	1,887
(SCH ₃) ₂	(Imidazole) ₂	1,873	1,881	5,59	1,908
(SCH ₃) ₂	(Histidine) ₂	1,873	1,871	4,34	1,906
(Cystéine) ₂	(NH ₃) ₂	1,879	1,871	4,77	1,903
(Cystéine) ₂	(Imidazole) ₂	1,879	1,879	4,95	1,909
(Cystéine) ₂	(Histidine) ₂	1,879	1,873	4,70	1,905
(SCH ₃) ₂	(SCH ₃) ₂	1,884	1,881	1,02	1,986
(Cysteine) ₂	(SCH ₃) ₂	1,912	1,881	0,83	2,009
(Cystéine) ₂	(Cystéine) ₂	1,923	1,925	0,54	2,017

Tableau 6.15 : Valeurs moyennes g_{av} des systèmes modèles de ferrédoxines et de Rieske

Pour l'ensemble des modèles de Rieske, la valeur moyenne g_{av} semble être relativement indépendante de la modélisation des ligands azotés présents au niveau du site ferreux : les valeurs moyennes calculées sont toutes proches de la valeur standard de 1,91; exception faite du modèle basé sur la combinaison (NH₃)₂(SCH₃)₂.

Dans le cas des systèmes modèles de ferrédoxines de type plante, la valeur moyenne varie selon la nature des ligands soufrés : on observe une augmentation significative de g_{av} ($\approx 0,03$ à ce niveau d'approximation) lorsque le site ferreux (Fe#1) passe d'un environnement de ligands soufrés alkyles (SCH₃) à un environnement de ligands soufrés portant des groupements carbonyles (Cystéine).

Cette dernière observation peut être corrélée avec une précédente étude DFT [181] menée par Morales *et al.*. Ces auteurs s'étaient intéressés au processus de transfert électronique impliquant la NADP⁺-réductase (FNR) et un centre [2Fe-2S] de type ferrédoxine et avaient notamment mis en évidence le lien existant entre les orbitales 3d du fer et les groupements carbonyles des ligands portés par les sites métalliques du cluster fer-soufre considéré. Le système complexe (Fd/FNR) issu de la bactérie *Anabaena* avait pu être cristallisé et étudié à résolution atomique pour ce qui concerne les deux états rédox (oxydé et réduit) de la protéine ferrédoxine. L'étude DFT avait révélée que le mécanisme de transfert électronique était finement modulé et impliquait trois acides aminés (Ser47, Phe65 et Glu94). De plus, la présence d'une quasi-dégénérescence entre les orbitales des groupements (C=O) et celles relatives au sixième électron d du site ferreux jouait un rôle central dans ce processus.

De plus, cette interaction entre les orbitales 3d du fer et celles des groupements carbonyles pourrait éventuellement expliquer la forte dispersion qui est observée au niveau des composantes $\{g_1\}$ associées aux corrélations $\{g_i\} = f(g_2-g_3)$ établies par Bertrand *et al.* pour le cas des ferrédoxines de type plante (voir figure 6.20) [73]. En supposant que l'électron réducteur occupe une OM décrite par la combinaison linéaire ($\cos\theta dz^2 + \sin\theta dx^2 - y^2$), il est possible d'extraire la valeur de la transition optique Δ_{xy} à partir de la corrélation $g_1 = g_z \approx \sin^2\theta/\Delta_{xy}$. Dans le but de couvrir l'ensemble des valeurs prises par la composante $\{g_1\}$, ces auteurs ont dû considérer que l'énergie Δ_{xy} admettait une large plage de variation allant de 500 cm⁻¹ à 2000 cm⁻¹. Dans cette configuration, si les orbitales 3d du fer et celles des groupements (C=O) sont quasi-dégénérées et peuvent interagir entre elles, de faibles variations structurales autour du site ferreux vont induire de larges variations de valeurs de composantes $\{g_1\}$.

A contrario [75], dans le cas des protéines Rieske et des modèles correspondants, il n'y a pas de dégénérescence énergétique entre les orbitales 3d du fer et celles des groupements carbonyles portés par les ligands histidinyles. Les valeurs prises par la composante $\{g_1\}$ sont donc clairement corrélées lorsqu'elles sont représentées comme fonction de (g_2-g_3) et présentent une faible dispersion de valeurs (voir figure 6.20).

- Effet de l'orientation des ligands sur la valeur moyenne g_{av}

Cette section a pour but d'évaluer l'effet du terme de piégeage ΔE_Ω dû à l'orientation des ligands via leurs angles dièdres Fe-Fe-S-C $\{\Omega_i\}$. Dans un premier temps, nous avons donc fait appel au système modèle $[2Fe-2S](SCH_3)_4$ qui est initialement dérivé de la structure cristallographique référencée 1CZP [24] avec $\Omega_1 = \Omega_2 = 130^\circ$ au niveau du site ferreux tandis que $\Omega_3 = 78^\circ$ et $\Omega_4 = 123^\circ$ au niveau du site ferrique. Dans un second temps, nous avons effectué la rotation des groupements méthyles autour des liaisons Fe-S (sans optimisation de géométrie supplémentaire) de sorte que la symétrie du système modèle soit conservé (C_2) et que les angles dièdres varient de manière conjointe ($\Omega_1 = \Omega_2$ pour le site ferreux Fe#1 et $\Omega_3 = \Omega_4$ pour le site ferrique Fe#2) par pas de 30° .

Enfin, pour chaque jeu de valeurs d'angles dièdres, nous avons convergé la structure électronique de l'état HS correspondant et nous en avons extrait la valeur du ratio $\Delta E(HS)/B$. A ce niveau d'investigation, on s'attend donc à avoir la relation suivante : $\Delta E(HS) \approx \Delta E_{vib}^{eff} + \Delta E_\Omega$ (voir équation 6.36). Pour les deux configurations de type C_2V ($\Omega_{1,2} = \Omega_{3,4} = 0^\circ$ ou 180°) supposées être les deux cas d'annulation du terme ΔE_Ω (pour des raisons de symétrie), nous avons obtenu une même valeur $\Delta E(HS)/B \approx 0.55$ que l'on a identifiée comme étant la contribution vibronique effective $\Delta E_{vib}^{eff}/B = \Delta E_{vib}(\Delta r/\Delta r_{BS})$. Par la suite, nous avons soustrait la quantité $\Delta E_{vib}^{eff}/B \approx 0.55$ à l'ensemble des valeurs $\Delta E(HS)/B$ calculées et nous avons représenté en figure 6.45 la variation du ratio $\Delta E_\Omega/B$ ainsi obtenu en fonction des valeurs prises par les angles dièdres $\{\Omega_1 = \Omega_2\}$ d'une part et $\{\Omega_3 = \Omega_4\}$ d'une autre part. Chaque courbe du graphe 6.45 peut être traitée de manière individuelle et mise sous la forme d'une fonction $A \cos^2 \Omega_{1,2} + B$. Le détail de ces corrélations (valeurs des paramètres A et B) est donné ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Omega_{3,4} = 0^\circ \rightarrow \frac{\Delta E(HS)}{B} \approx 2.00 \cos^2 \Omega_{1,2} - 1.45 \\ \Omega_{3,4} = 30^\circ \rightarrow \frac{\Delta E(HS)}{B} \approx 1.41 \cos^2 \Omega_{1,2} - 0.47 \\ \Omega_{3,4} = 60^\circ \rightarrow \frac{\Delta E(HS)}{B} \approx 2.00 \cos^2 \Omega_{1,2} + 0.07 \\ \Omega_{3,4} = 90^\circ \rightarrow \frac{\Delta E(HS)}{B} \approx 2.16 \cos^2 \Omega_{1,2} + 0.13 \\ \Omega_{3,4} = 120^\circ \rightarrow \frac{\Delta E(HS)}{B} \approx 2.50 \cos^2 \Omega_{1,2} - 0.45 \\ \Omega_{3,4} = 150^\circ \rightarrow \frac{\Delta E(HS)}{B} \approx 1.37 \cos^2 \Omega_{1,2} - 1.13 \\ \Omega_{3,4} = 180^\circ \rightarrow \frac{\Delta E(HS)}{B} \approx 1.86 \cos^2 \Omega_{1,2} - 1.58 \end{array} \right. \quad (6.49)$$

A partir des relations ci-dessus, nous avons dérivé une expression approchée du ratio $\Delta E_\Omega/B$:

$$\frac{\Delta E_\Omega}{B} \approx -0.32 \cos^2 \Omega_{1,2} \cos^2 \Omega_{3,4} + 2.29 \cos^2 \Omega_{1,2} - 1.54 \cos^2 \Omega_{3,4} - 0.43 \quad (6.50)$$

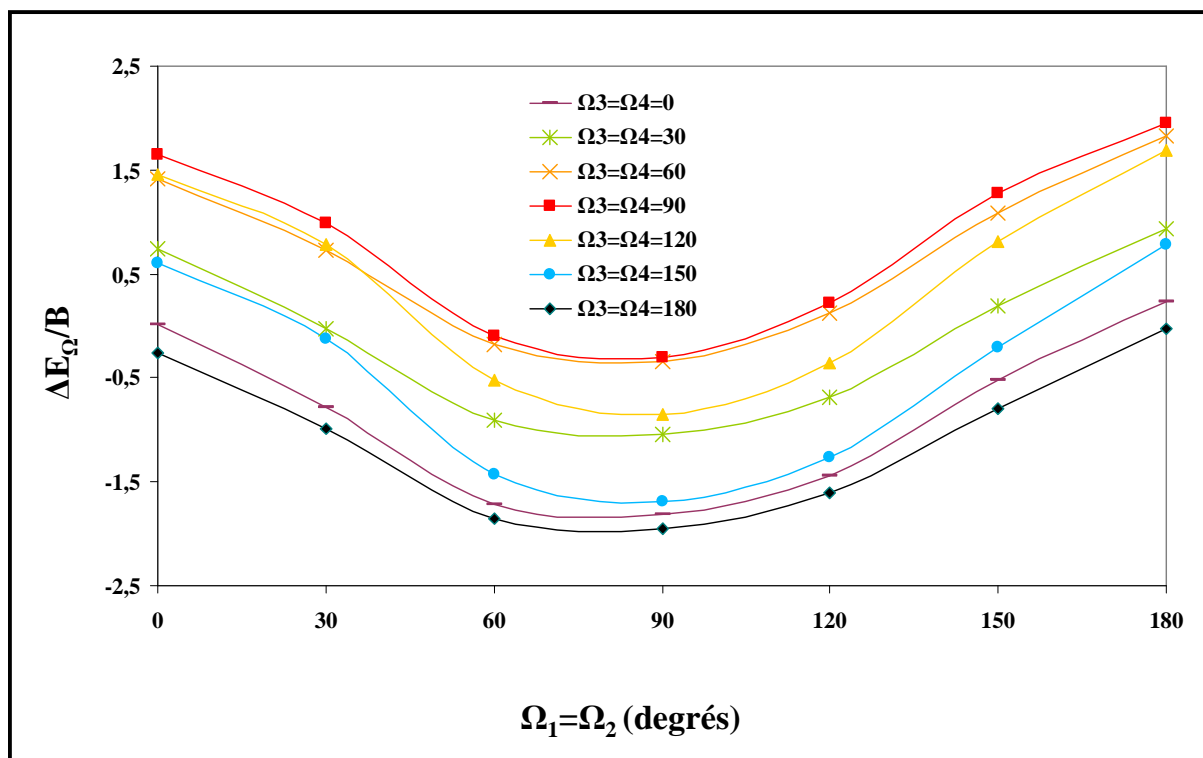


Figure 6.45 : Variation du ratio $\Delta E_{\Omega}/B$ en fonction des angles dièdres $\Omega_1 = \Omega_2$ et $\Omega_3 = \Omega_4$

A partir de la structure cristallographique de la ferrédoxine à centre $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ issue de la bactérie *Anabaena* et référencée 1CZP, nous avons obtenu $\Delta E(\text{HS})/B \approx 1.03$ ce qui, avec $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{vib}}/B = 0,55$, impose que $\Delta E_{\Omega}/B \approx 0,48$ ou que $\Delta E_{\Omega} \approx 340 \text{ cm}^{-1}$. En utilisant cette dernière valeur et avec $\Delta E_{\text{vib}} \approx 800 \text{ cm}^{-1}$, l'équation 6.27 est satisfaite pour $\Delta r \approx 0,053 \text{ \AA}$. Cette valeur moyenne de paramètre Δr doit alors être comparée avec celle qui est initialement mesurée dans la structure originale 1CZP : $\Delta r(\text{lig}) \approx 0,022 \text{ \AA}$ et $\Delta r(\text{pt}) \approx 0,054 \text{ \AA}$. La valeur de Δr calculée à $0,053 \text{ \AA}$ représente *a priori* une situation de compromis en l'absence d'autres forces de piégeage extérieures (telles que le solvant) et fait donc office de limite supérieure.

Nous avons représenté en figure 6.46 la variation de valeur moyenne g_{av} des centres fer-soufre de ferrédoxines de type plante en fonction du ratio $\Delta E(\text{HS})/B$. Nous précisons que ce graphe possède, en abscisse, une double-échelle relative aux systèmes de type Rieske (décalage de 3 unités de ratio $\Delta E(\text{HS})/B$). Nous avons repéré sur le graphe la différence de 0,03 unités due à la présence de ligands avec groupements $\text{C}=\text{O}$ (Cystéine) et sans groupements (SCH_3). De plus, nous pouvons déjà considérer que les clusters $[2\text{Fe}2\text{S}](\text{SCH}_3)_4$ pourront servir de systèmes modèles pour ce qui est des agrégats fer-soufre de types analogues synthétiques. Enfin, le point le plus important à noter est que la valeur moyenne g_{av} que nous calculons pour le centre fer-soufre de ferrédoxine de type plante est élevée (entre 1,99 et 2,02) en comparaison avec la valeur expérimentale (1,96). Ceci signifie donc la valeur de 340 cm^{-1} que nous avons évaluée pour le terme de piégeage ΔE_{Ω} n'est pas suffisante pour forcer la localisation de l'électron itinérant et abaisser la valeur moyenne de tenseur \tilde{g} . Ceci va donc nous conduire à étudier les éventuels effets d'autres contributions statiques telles que la solvation.

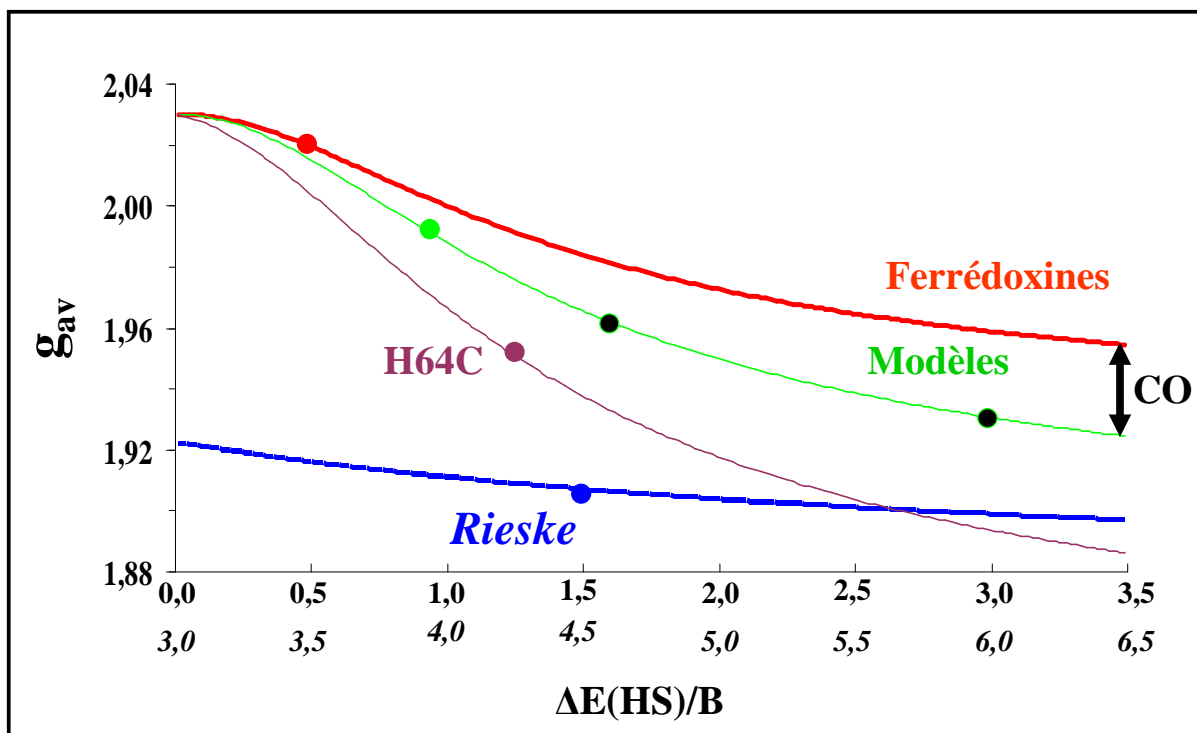


Figure 6.46 : Valeurs moyennes g_{av} de divers clusters [2Fe-2S] en fonction de $\Delta E(HS)/B$

- Effet de la solvation sur la valeur moyenne g_{av}

Il est bien connu que la solvation joue un rôle central pour ce qui est de la modulation des propriétés biophysiques des protéines et donc des centres fer-soufre de ferrédoxines. Par exemple, les potentiels rédox de ces clusters vont être très sensibles à une possible accessibilité par le solvant [181] ce qui conduira, lors du passage de l'état oxydé à l'état réduit, à de subtiles modifications de charges des atomes de soufre [182-184]. Pour ces raisons, nous allons focaliser toute notre attention sur l'estimation du degré de localisation/délocalisation de l'électron réducteur entre les deux sites métalliques de l'agrégat [2Fe-2S] de type ferrédoxine. Nos calculs ont tout d'abord été effectués dans le vide alors que, dans le cas des ferrédoxines de type plante, le cluster fer-soufre est situé près de la surface de la protéine et donc à proximité du solvant eau. De plus, dans ces protéines, il a été déterminé que le site métallique situé en surface était le site Fe#1 et que, pour le cas de la structure 1CZP, l'axe Fe-Fe était positionné quasi-perpendiculairement par rapport à la surface de la protéine. Cette orientation spécifique va tendre à maximiser les effets de drainage du solvant et ce facteur devrait donc se conjuguer aux autres forces de piégeage pour localiser le sixième électron d sur le site métallique Fe#1 dans le cas des agrégats fer-soufre de ferrédoxines. Au vu des courbes de la figure 6.46, nous pouvons déjà anticiper sur le fait que la solvation n'aura aucun effet sur la valeur moyenne g_{av} des agrégats de type Rieske : ces agrégats admettent une large valeur de ratio $\Delta E(HS)/B$ ($> 4,5$) et présentent donc une localisation électronique naturelle.

A partir de la structure cristallographique référencée 1CZP, nous avons pu constater que la ferrédoxine à centre [2Fe-2S] issue de la bactérie *Anabaena* se présentait sous une forme quasi-sphérique avec un rayon proche de 15 Å et que le site réduit Fe#1 était situé à 5-6 Å de la surface de la protéine. Toutes les données que nous utilisons ne nécessitent pas une extrême précision dans la mesure où l'on va essayer d'estimer l'effet de la solvation de manière semi-quantitative.

Pour nos calculs, nous avons mis en place un modèle simple tenant compte des contraintes imposées par le code ADF et permettant d'étudier l'effet du solvant sur l'agrégat $[2\text{Fe-2S}]$ de ferrédoxine. Nous avons donc placé le cluster $[2\text{Fe-2S}](\text{SCH}_3)_4$ au sein d'une cavité sphérique de rayon $R=15 \text{ \AA}$ et de constante diélectrique $\epsilon=1$ censée représenter le volume de la protéine. Nous avons alors immergé la cavité dans un continuum diélectrique extérieur de constante $\epsilon = 80$ supposé représenter le solvant eau, comme le montre la figure 6.47.

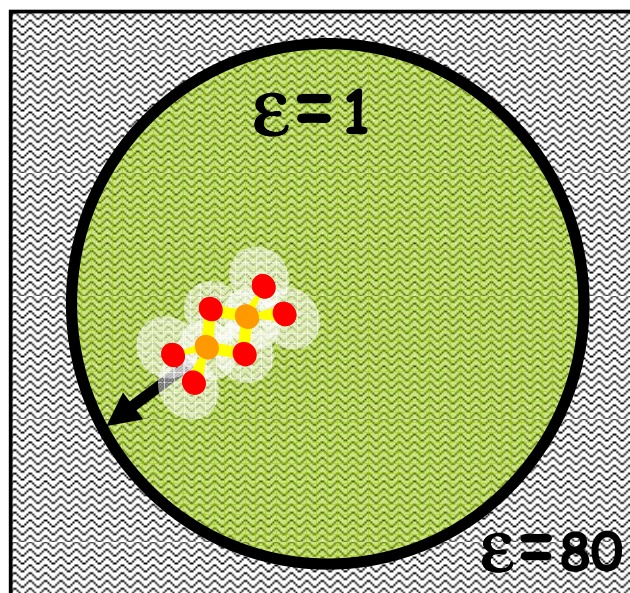


Figure 6.47 : Représentation schématique du modèle de solvation

Par la suite, nous avons fait varier la position du cluster fer-soufre en le déplaçant le long de l'axe reliant l'agrégat et le centre de la cavité de sorte que le cluster s'approche progressivement de la surface de la cavité pour finalement se retrouver complètement immergé dans le solvant eau. Pour repérer ces différentes positions, nous avons utilisé la coordonnée z mesurant la distance séparant le cluster du centre de la cavité. Nous avons alors convergé les états HS associés aux variations de positions de l'agrégat et nous avons effectué le calcul du ratio $\Delta E(\text{HS})/B$ correspondant dans le but d'évaluer l'impact supposé du drainage de charges vis-à-vis du degré de localisation/délocalisation électronique au sein du cluster fer-soufre étudié. Nous pouvons alors vérifier que, dans le cas où le cluster est déplacé au centre de la cavité ($z \rightarrow 0$) et dans le cas où il se trouve à l'extérieur de celle-ci ($z \rightarrow 30$), les valeurs des ratios $\Delta E(\text{HS})/B$ calculés sont de faible amplitude ($\approx 0,5$). A partir de là, nous considérons que le terme de piégeage dû à la solvation s'écrit $\Delta E_{\text{solv}} \approx \Delta E(\text{HS}) - 0,5$ et nous avons représenté l'ensemble des résultats obtenus en figure 6.48.

Lorsque le cluster se déplace de l'intérieur de la cavité vers la surface de celle-ci, on constate que le ratio $\Delta E_{\text{solv}}/B$ augmente de manière significative jusqu'à atteindre une valeur maximale de 6,0. Cependant, il est important de préciser que la région associée à ce maximum ($z=11-12$) correspond au cas où les ligands soufrés du site $\text{Fe}\#1$ traversent la surface de la cavité ce qui s'accompagne d'un drainage des charges tel que la distribution électronique de charges sur les atomes du cluster devient totalement erratique. Au final, nos résultats permettent de montrer que la proximité du solvant va tendre à augmenter le ratio $\Delta E_{\text{solv}}/B$ de 1 unité dans le cas des ligands (SCH_3) et de 2 unités dans le cas des ligands (Cystéine) ce qui va s'avérer être suffisant pour atteindre la valeur moyenne $g_{\text{av}} \approx 1,96$ qui est expérimentalement attendue dans les clusters $[2\text{Fe-2S}]$ de ferrédoxines de type plante. Ceci est confirmé de manière graphique à l'aide de la figure 6.49 représentant ces derniers résultats.

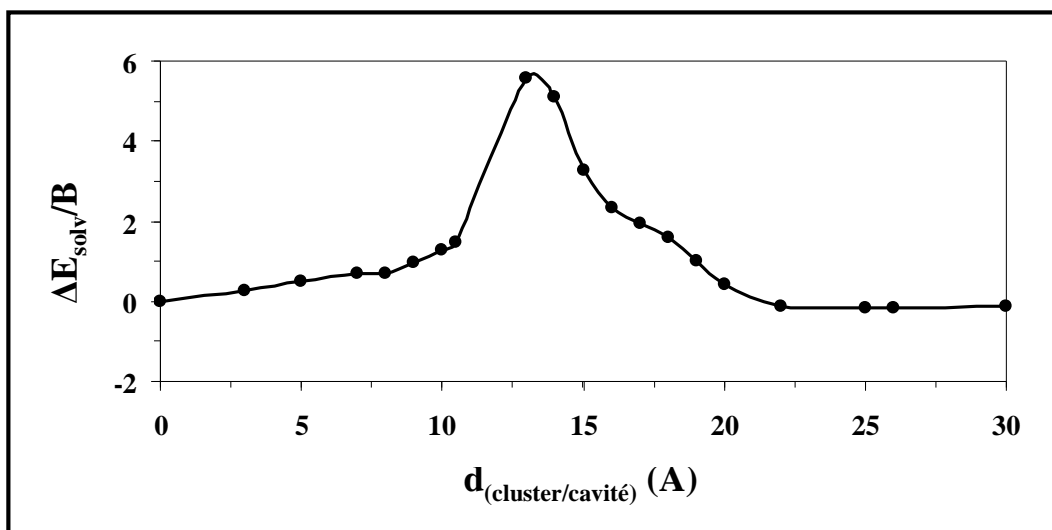


Figure 6.48 : Variation du ratio $\Delta E_{\text{solv}}/B$ en fonction de la position du cluster [2Fe-2S]

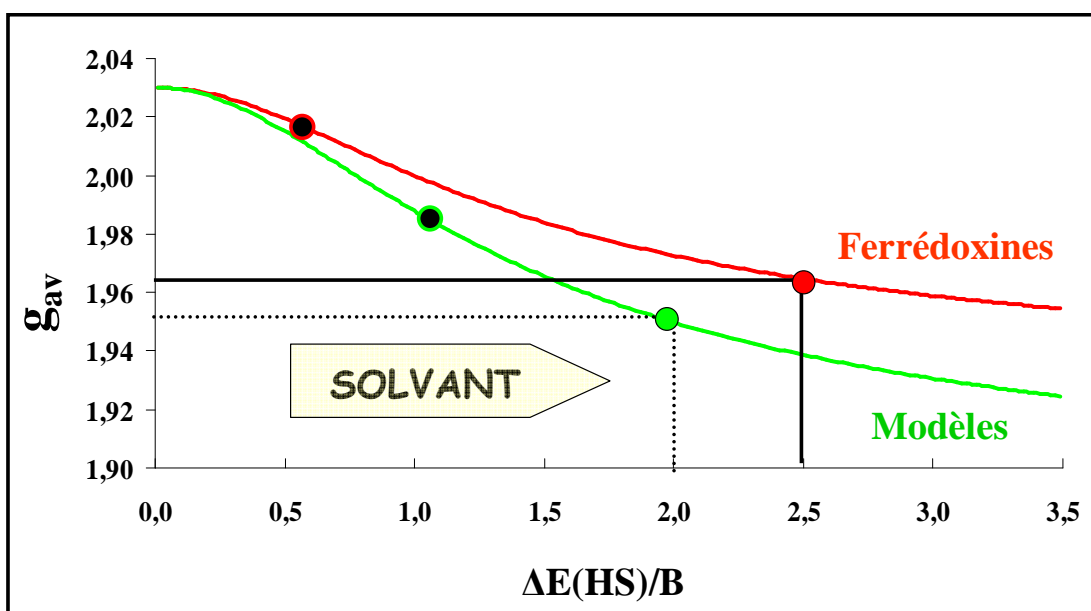


Figure 6.49 : Effet de la solvation sur les valeurs g_{av} de deux types de clusters [2Fe-2S]

Nous allons maintenant montrer que la solvation a aussi un effet majeur sur la constante d'échange effective J_{eff} .

- Comparaison des constantes d'échange effectives

Dans cette section, nous nous sommes intéressée au calcul des valeurs de constantes d'échange effectives $\{J_{\text{eff}}\}$ des agrégats fer-soufre de ferrédoxines de type plante, de type vertébré/bactérien et de Rieske. Pour ce faire, nous avons étudié trois systèmes modèles de ces protéines dans les états oxydé et réduit sachant que leurs structures sont basées sur les données cristallographiques des références 1CZP (type plante, ligands SCH_3) [24], 1XLQ (type adrénodoxine/putidarédoxine, ligands SCH_3) [29] et 1JM1 (Rieske, ligands Imidazoles et SCH_3) [46]. Nous avons reporté dans le tableau 6.16 les valeurs DFT des constantes d'échange J_{Heis} que nous avons calculées à l'aide des potentiels d'échange corrélation BP86 et B3LYP.

Si l'on considère l'ensemble des valeurs de constantes d'échange de Heisenberg $\{J_{\text{Heis}}\}$ qui seront présentées par la suite, on constate que l'on peut établir les corrélations suivantes :

$$\text{Systèmes oxydés : } J_{\text{Heis}}(\text{BP86}) \approx 1.08 \times J_{\text{Heis}}(\text{B3LYP}) + 252 \text{ (corr} = 0.85) \quad (6.51)$$

$$\text{Systèmes réduits : } J_{\text{Heis}}(\text{VBP}) \approx 0.90 \times J_{\text{Heis}}(\text{B3LYP}) + 345 \text{ (corr} = 0.91) \quad (6.52)$$

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la section méthodologie, les valeurs calculées avec le potentiel BP86 sont trop grandes; nous ne discuterons donc que des valeurs obtenues avec le potentiel B3LYP.

Intéressons-nous maintenant aux résultats présentés dans le tableau 6.16 : on constate que les valeurs de constantes d'échange J_{Heis} des systèmes oxydés de ferrédoxine de type plante et de Rieske sont relativement comparables pour le cas du potentiel B3LYP (respectivement : 481 cm^{-1} et 443 cm^{-1}) et que ces valeurs sont en bon accord avec celles qui sont mesurées par l'expérience : $J_{\text{Heis}} \approx 366 \text{ cm}^{-1}$ [86,185] et $J_{\text{Heis}} \approx 360 \text{ cm}^{-1}$ [161] respectivement.

réf. PDB	1CZP		1 XLQ		1JM1	
potentiel	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP
$J_{\text{Heis}}(\text{OX})$	772	481	829	527	783	443
exp.(OX)	366		> 460		360	
B	702	(628)	822	(758)	280	(89)
$\Delta E(\text{HS})$	720	(974)	1151	(994)	1400	(1596)
E_{Ferro} (+solv.) ^a	-382 (+176)		-395 (+202)		-53 (-)	
$J_{\text{Heis}}(\text{RD})$	709	413	1025	695	761	457
J_{eff}	327	31	630	300	708	404
$J_{\text{eff}}(+\text{solv.})^a$	503	207	832	502	708	> 404
exp.(RD)	150-200		340, 540		130, 200, 380	

Tableau 6.16 : Valeurs des constantes d'échange effectives J_{eff} des 3 modèles de protéines (a) $\Delta E_{\text{solv}}/B = 2,0$.

Dans l'état réduit, le modèle de Rieske est censé être intrinsèquement localisé ce qui présuppose une faible contribution ferromagnétique E_{Ferro} (voir équation 6.42). Les calculs que nous avons effectués sur le système modèle $(\text{SCH}_3)_2 [\text{2Fe-2S}](\text{Imid})_2$ (réf. PDB = 1JM1) confirment ceci puisque nous obtenons une valeur élevée pour J_{eff} ($\approx 404 \text{ cm}^{-1}$) et une faible valeur pour E_{Ferro} (de l'ordre de -53 cm^{-1}). La prise en compte des effets supplémentaires dus au solvant va tendre à abaisser la magnitude de la contribution ferromagnétique ce qui augmentera celle de la constante d'échange effective jusqu'à atteindre une valeur maximale correspondant à la valeur calculée de la constante d'échange de Heisenberg ($J_{\text{Heis}} = 457 \text{ cm}^{-1}$). Comme nous l'avons également mentionné auparavant, la localisation naturelle de l'électron réducteur au sein du cluster fer-soufre de Rieske est le principal fait de la dissymétrie chimique des ligands (azotés versus soufrés) ce qui impose une faible valeur moyenne g_{av} à l'agrégat considéré. Pour cette raison, l'effet de la solvation sur la structure électronique et sur la valeur moyenne g_{av} de ce type de systèmes sera *a priori* faible.

D'un point de vue expérimental, Salerno *et al.* [162] ont rapporté une valeur de constante d'échange effective de 130 cm^{-1} pour la protéine Rieske issue du complexe mitochondrial bc_1 tandis que dans le cas de protéines en solution [160], Bertrand *et al.* ont mesuré $J_{\text{eff}} = 200 \text{ cm}^{-1}$ pour la protéine Rieske issue de la bactérie *Thermus thermophilus* et $J_{\text{eff}} = 380 \text{ cm}^{-1}$ pour l'enzyme de type benzène dioxygénase issue de la bactérie *Pseudomonas putida*.

On constate donc que les valeurs expérimentales de constantes d'échange effectives d'une même classe de protéines (centres Rieske avec $g_{av} = 1,91$) peuvent varier de manière drastique. Bertrand *et al.* avaient corrélé ces variations aux contraintes exercées par la protéine sur le cluster-fer-soufre considéré et donc sur la géométrie des ponts soufrés. Cependant, si l'on garde à l'esprit la relation $J_{eff} = J_{Heis} + E_{ferro}$, on peut proposer que c'est plutôt la valeur de la constante d'échange J_{Heis} qui sera conservée d'une protéine Rieske à une autre et que c'est la magnitude de la contribution E_{ferro} qui varie, en reflétant les facteurs d'environnement liés à la matrice protéique.

Parmi les divers facteurs induisant une variation notable de la contribution ferromagnétique (et donc de la constante d'échange effective), nous pouvons citer la position relative du cluster par rapport à la surface de la protéine (exposé ou enfoui), l'accessibilité par le solvant, la dimérisation (voire tétramérisation) de la protéine pouvant faire écran (de manière partielle ou totale) entre le cluster et le solvant, etc. De notre point de vue, on considèrera que, plus le cluster est exposé au solvant, plus la valeur de J_{eff} sera grande jusqu'à atteindre un maximum situé aux alentours de 460 cm^{-1} . Nous reviendrons ultérieurement sur ce concept dans la partie conclusion de cette présente section.

Pour les protéines ferrédoxines de type plante, les valeurs expérimentales de constantes d'échange effectives sont connues pour être relativement faibles et couvrent une gamme allant de 150 cm^{-1} à 200 cm^{-1} [132]. A l'aide du tableau 6.16, on constate que ces valeurs sont significativement plus grandes que celles que nous avons calculées : pour le système modèle $[2\text{Fe-2S}](\text{SCH}_3)_4$ de la ferrédoxine de type plante (réf. PDB = 1CZP), nous avons obtenu $J_{eff} \approx 31 \text{ cm}^{-1}$ ce qui indique que la valeur de la contribution ferromagnétique est probablement trop grande ($E_{ferro} \approx -382 \text{ cm}^{-1}$). A titre d'exemple, si l'on veut être en accord avec les valeurs expérimentales de J_{eff} des agrégats de ferrédoxines de type plante, il est nécessaire d'abaisser la contribution ferromagnétique à $|E_{ferro}| \approx 230\text{-}260 \text{ cm}^{-1}$ (voir figure 6.41) ce qui implique donc que $1 \leq \Delta E_{stat}/B \leq 2$. En supposant que la contribution statique due à l'orientation des ligands correspond à $\Delta E_Q/B = 0,5$, nous avons alors besoin d'une contribution statique due à la solvation de $0.5 \leq \Delta E_{solv}/B \leq 1.5$. Ceci est en accord avec les résultats introduits lors de la section précédente pour l'étude des effets de solvant sur la valeur moyenne g_{av} de ces agrégats fer-soufre et en posant $\Delta E_{solv}/B = 2,0$ (indice (a) du tableau 6.16), nous calculons alors $J_{eff} \approx 207 \text{ cm}^{-1}$ ce qui est en bon accord avec les valeurs expérimentales de constantes d'échange effective de ferrédoxines de type plante.

Pour le cas des agrégats fer-soufre de ferrédoxines de type adrénodoxine/putidarédoxine, Salerno *et al.* [162] ont rapporté une valeur de constante d'échange effective de 540 cm^{-1} pour la protéine ferrédoxine de type vertébré dans l'état mitochondrial tandis que, dans le cas de cette même protéine en solution [160], Bertrand *et al.* ont seulement mesuré $J_{eff} = 340 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs élevées qui ont été mesurées pour J_{eff} dans les clusters de type adrénodoxine laissent supposer une grande valeur de constante d'échange de Heisenberg et une large accessibilité du cluster par le solvant.

Pour compléter cette étude, nous nous sommes donc intéressée au calcul de la constante d'échange effective de cluster de type adrénodoxine/putidarédoxine. Nous avons utilisé le système modèle $[2\text{Fe-2S}](\text{SMe})_4$ de ferrédoxine de type bactérien (réf. PDB = 1XLQ) et nous avons obtenu, en l'absence d'un quelconque effet de solvant, $J_{Heis} = 695 \text{ cm}^{-1}$ et $J_{eff} = 300 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons pu confirmer cette importante valeur de constante d'échange de Heisenberg grâce aux calculs supplémentaires que nous avons effectués sur l'agrégat fer soufre provenant du système doublement muté (C73S, C85S) de la putidarédoxine issue de la bactérie *Pseudomonas putida* (réf PDB : 1XLO) : nous avons alors obtenu $J_{Heis} = 652 \text{ cm}^{-1}$. La grande valeur de constante d'échange effective (540 cm^{-1}) rapportée par Salerno *et al.* pour le système fer-soufre de type adrénodoxine correspond donc très probablement au cas de l'agrégat solvato.

A contrario, la valeur rapportée par Bertrand *et al.* (340 cm^{-1}) est proche de celle que nous proposerions dans le cas d'un agrégat peu ou pas exposé au solvant. Nous avons alors tenté d'expliquer la différence de magnitude des constantes J_{Heis} dans le cas des agrégats fer-soufre de type plante et de type bactérien/vertébré en termes de paramètres structuraux (distance Fe-Fe, angles S(Cys)-Fe-S(Cys), angles diédraux Fe-S-Fe-S, etc). Malheureusement, notre démarche s'est avérée infructueuse car nous n'avons pas pu clairement relier cette différence à un seul paramètre structural.

Une solution alternative consisterait à envisager une étude plus poussée des propriétés magnétiques des agrégats $[2\text{Fe-2S}](\text{Slig})_4$ réduits. Ceci impliquerait notamment la complète optimisation en géométrie des états de symétrie brisée correspondant à diverses combinaisons de valeurs (contraintes) d'angles dièdres Fe-Fe-S-C, de distances Fe-Fe, etc., à la suite de quoi on calculerait alors la différence d'énergie des états HS/BS au niveau B3LYP. Ceci pourrait permettre d'expliquer la variation des valeurs de constantes d'échange de Heisenberg au sein de la classe des protéines ferrédoxines.

VI.4.4. Mutants de Ferrédoxines, de Rieske et Complexes Modèles

- Systèmes mutants de ferrédoxine de type plante

Nous allons entamer cette nouvelle section par l'étude des agrégats $[2\text{Fe-2S}]$ correspondants aux quatre systèmes mutants {Cystéine \leftrightarrow Sérine} de la protéine ferrédoxine à centre $[2\text{Fe-2S}]$ issue de la bactérie *Anabaena* [154]. Dans la forme sauvage, le cluster fer-soufre est lié à la matrice protéique par quatre résidus cystéinyles : les résidus Cys41 et Cys46 environnent le site cristallographique Fe#1 qui est exposé au solvant tandis que les résidus Cys49 et Cys79 environnent le site Fe#2. D'un point de vue expérimental, les quatre mutants (C41S, C46S, C49S et C79S) correspondent aux quatre substitutions successives des ligands du centre fer-soufre. Ces mutants ont pu être caractérisés par spectroscopie RPE et les tenseurs \tilde{g} associés à ces systèmes ont pu être mesurés dans l'état réduit. Le mutant C41S présente une faible valeur moyenne ($g_{\text{av}} \approx 1,92$) tandis que les trois autres mutants présentent une valeur moyenne commune plus élevée ($g_{\text{av}} \approx 1,95$) et d'un ordre comparable à celle du mutant H64C de protéine Rieske. Les auteurs de cette étude ont pu noter la faible stabilité, à l'état réduit et à température ambiante, des mutants C41S et C79S et ont étudié les deux autres mutants (C46S et C49S) par spectroscopie RMN du proton [155]. Les expériences de dépendance en température (conduisant à discriminer les pics dus à des comportements de type Curie et anti-Curie) ont été menées dans le but de pouvoir identifier les sites ferriques et ferreux de ces systèmes. Dans le premier cas (C46S), le site de fer réduit est clairement le site Fe#1 portant les ligands Cys41 et Ser46, de manière analogue au cas de la forme sauvage de la protéine. Dans le second cas (C49S), sur la base des données RMN disponibles, les auteurs n'ont pas été en mesure de conclure.

Du point de vue des calculs, nous avons utilisé le système modèle $[2\text{Fe-2S}](\text{SCH}_3)_3(\text{OCH}_3)$ au sein duquel le groupement (OCH_3) modélisant le ligand Sérine va occuper successivement la place des quatre résidus cystéinyles (avec Fe-O = $2,00\text{ \AA}$). Nous avons construit trois de ces systèmes mutants à l'aide des données cristallographiques référencées 1CZP et nous avons construit le quatrième grâce aux données cristallographiques référencées 1QOA et correspondant à la structure oxydée du mutant C49S de la ferrédoxine à centre $[2\text{Fe-2S}]$ issue de la bactérie *Anabaena*. Nous n'avons pas optimisé en géométrie les trois premiers systèmes modèles car la structure du mutant C49S qui a été déterminée par rayons X n'a pas montré de changements significatifs de la géométrie du cluster fer-soufre par rapport à celui qui est issu de la forme sauvage de la protéine.

Nous avons effectué le calcul des états HS de ces quatre mutants et nous avons pu constater que l'électron réducteur se localisait préférentiellement sur le site cristallographique Fe#1 site. Ce site est celui qui porte les ligands Cys41 et Cys46 dans la forme sauvage et c'est celui qui se trouve être le plus exposé au solvant. Nous avons également effectué le calcul des états BS de ces quatre systèmes modèles et nous avons reporté l'ensemble des résultats obtenus dans le tableau 6.17. Nous précisons que tous ces calculs font exclusivement appel au potentiel BP86.

Mutants	Ligands Fe#1	Ligands Fe#2	$g_a(\text{BS1})$	$g_b(\text{BS2})$	$\Delta E(\text{HS})/B$	g_{av}
C41S (1CZP)	(OCH ₃)(SCH ₃)	(SCH ₃) ₂	1.860	1.877	0.90	1.981
C46S (1CZP)	(SCH ₃)(OCH ₃)	(SCH ₃) ₂	1.902	1.878	0.72	1.996
C49S (1QOA)	(SCH ₃) ₂	(OCH ₃)(SCH ₃)	1.896	1.887	1.58	1.965
C79S (1CZP)	(SCH ₃) ₂	(SCH ₃)(OCH ₃)	1.896	1.898	1.26	1.974

Tableau 6.17 : Valeurs moyennes g_{av} des systèmes modèles de mutants Cys \leftrightarrow Ser

Nous avons ensuite calculé les valeurs des ratio $\Delta E(\text{HS})/B$ et nous avons respectivement obtenu 0,90; 0,72; 1,58 et 1,26 pour les systèmes modèles C41S, C46S, C49S et C79S. A titre de comparaison, on rappelle que la valeur calculée pour la forme sauvage était de 1,03. Pour le cas du mutant C46S, nos calculs sont en accord avec les données RMN : la comparaison des énergies associées aux états BS1 (site Fe#1 réduit) et BS2 (site Fe#2 réduit) confirme que le site Fe#1 est bien le site ferreux de l'agrégat. Pour les quatre systèmes modèles C41S, C46S, C49S et C79S, nous avons respectivement obtenu $\Delta E(\text{BS}) = 0,01 \text{ eV}$; $0,13 \text{ eV}$; $0,18 \text{ eV}$ et $0,12 \text{ eV}$. Ceci démontre donc que la dissymétrie chimique (ΔE_{chem}) qui est introduite par les mutations de ligands {Cystéine \leftrightarrow Sérine} est faible en comparaison de celle qui implique l'orientation des ligands (ΔE_{Ω}) (voir figure 6.45) : elle ne permet pas la localisation systématique de l'électron sur le site fer muté. Finalement, il est étonnant de constater que les énergies de site métallique ne sont pas drastiquement affectées lors du remplacement d'un atome de soufre ligand par un atome d'oxygène.

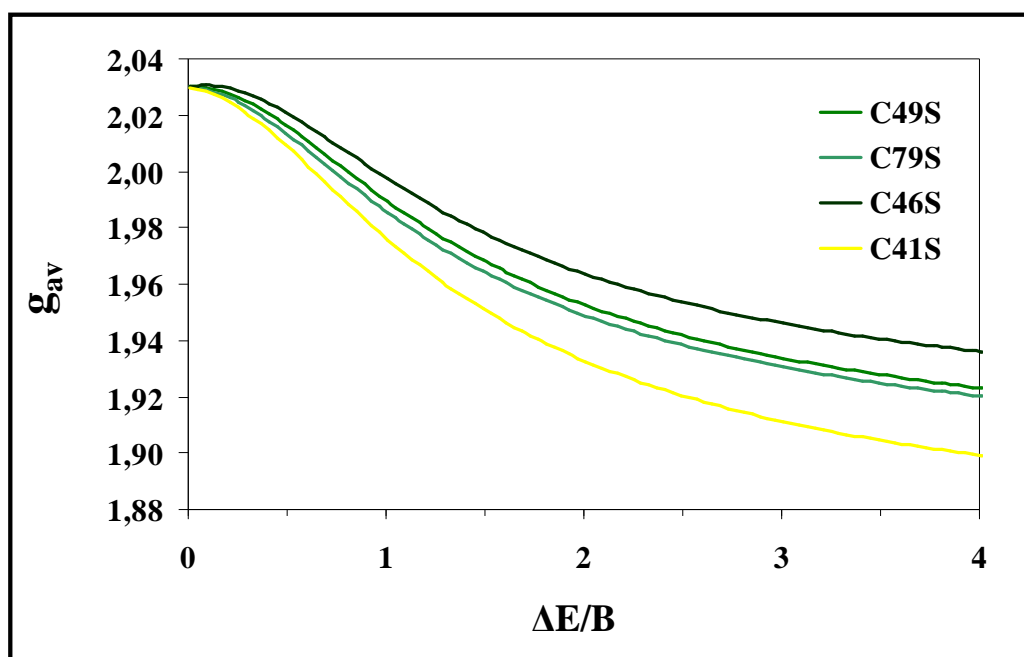


Figure 6.50 : Valeurs moyennes g_{av} des mutants en fonction du ratio $\Delta E(\text{HS})/B$

En considérant le site Fe#1 comme ferreux, les tenseur \tilde{g} BS ont été respectivement calculés à 1,86; 1,90; 1,89 et 1,89 pour les systèmes C41S, C46S, C49S et C79S. Nous avons représenté ces résultats en figure 6.50 et on peut observer que des effets de solvant identiques vont clairement séparer le mutant C41S des trois autres. Celui-là présente en effet une valeur moyenne $g_{av} \approx 1,92$ pour une valeur de ratio $\Delta E(HS)/B \approx 2,5$ tandis que les trois autres mutants admettent des valeurs moyennes plus élevées : $g_{av} \approx 1,95$ pour $2,0 < \Delta E/B < 3,0$. Ces résultats sont donc en bon accord avec ce qui a été expérimentalement observé.

En d'autres termes, dès que l'on considère la valeur moyenne g_{av} , le facteur clé qui va permettre de distinguer le mutant C41S des trois autres est le tenseur local ferreux $\tilde{g}(Fe^{2+})$ (équation 6.5 et tableau 6.17); la valeur associée au mutant C41S (1,86) étant significativement plus faible que celle des trois autres tenseurs locaux (1,90).

Il peut être vérifié que cet effet différentiel est principalement dû aux changements de structure électronique des états BS concernés : le poids de l'orbitale $|d_{xy}\rangle$ de la HOMO du mutant C41S (57%) est bien plus important que dans les trois autres mutants (41-43 %) (voir [91]). De grands effets de solvant permettront de mettre en évidence une telle différence électronique.

Nous précisons que nous avons reporté dans le tableau 6.13 les valeurs des trois composantes individuelles de tenseur \tilde{g} qui ont été mesurées par RPE et nous pouvons constater que ces quatre systèmes mutants présentent tous une faible valeur de composante g_2 : 1,91 pour C41S; 1,95 pour C46S; 1,92 pour C49S et 1,93 pour C79S. Certains de ces mutants (C46S et C79S) admettent également plusieurs points diffus au sein de leurs spectres RPE attestant ainsi de l'hétérogénéité des échantillons étudiés. Un tel caractère hétérogène peut se manifester lors du processus de refroidissement de l'échantillon RPE et n'apparaît donc pas lors de l'enregistrement de spectres RMN à température ambiante [155].

Nous nous sommes également intéressée au calculs des constantes d'échange effectives $\{J_{eff}\}$ de ces quatre systèmes mutants. Nous rappelons que l'électron réducteur de ces agrégats se localise préférentiellement sur le site Fe#1 qui est exposé au solvant. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans le tableau 6.18 (voir figure 6.42 et équation 6.38 pour les détails).

Mutants	C41S		C46S		C49S		C79S	
potentiel	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP
$J_{Heis}(OX)$	736	456	754	470	735	454	749	464
B	722	(480)	728	(476)	672	(449)	684	(456)
$\Delta E(HS)$	650	(868)	520	(854)	1060	(983)	865	(909)
E_{Ferro} (+solv.) ^a	-408 (+189)		-433 (+201)		-304 (+132)		-344 (+155)	
$J_{Heis}(RD)$	559	228	707	309	645	324	665	330
J_{eff}	151	-180	274	-124	341	20	321	-14
$J_{eff}(+solv.)^a$	340	9	475	77	473	152	476	141
$\epsilon_{9/2}-\epsilon_{1/2}$	39		926		1620		1535	
$\epsilon_{9/2}-\epsilon_{1/2}(+solv)^b$	778		1672		2253		2211	

Tableau 6.18 : Valeurs des constantes d'échange effectives J_{eff} des mutants Cys \leftrightarrow Ser
(a) $\Delta E_{solv}/B = 2,0$; (b) $\epsilon_{9/2}-\epsilon_{1/2} = [12J_{Heis}-((\Delta E^2+25B^2)^{1/2}-(\Delta E^2+B^2)^{1/2})]$.

Pour les deux mutants C41S et C46S, les valeurs de constantes d'échange effectives sont clairement ferromagnétiques ($J_{\text{eff}} \approx -180$ et $J_{\text{eff}} \approx -124 \text{ cm}^{-1}$) tandis que, dans le cas des deux autres mutants C49S et C79S, ces valeurs de constantes d'échange effectives sont faibles ($J_{\text{eff}} \approx 20$ et $J_{\text{eff}} \approx -14 \text{ cm}^{-1}$). Pour les deux premiers mutants, le fort abaissement des valeurs de J_{eff} peut être directement corrélé avec la faible magnitude des valeurs des constantes d'échange de Heisenberg ($J_{\text{Heis}} \approx 228$ et $J_{\text{Heis}} \approx 309 \text{ cm}^{-1}$ pour C41S et C46S) et ce, en comparaison avec les valeurs des deux autres mutants ($J_{\text{Heis}} \approx 324 / 330 \text{ cm}^{-1}$ pour C49S et C79S) et celle de la forme sauvage ($J_{\text{Heis}} \approx 413 \text{ cm}^{-1}$, voir tableau 6.16). Etant donné les valeurs expérimentales g_{av} , le mutant C41S se différencie des trois autres mutants par sa faible valeur de constante d'échange J_{Heis} .

Lorsque l'on s'intéresse à l'énergie ($\epsilon_{9/2} - \epsilon_{1/2}$) estimée grâce à la relation $[12J_{\text{Heis}} - (\Delta E^2 + 25B^2)^{1/2} + (\Delta E^2 + B^2)^{1/2}]$, on constate que la valeur obtenue pour ce mutant est très faible (39 cm^{-1}). De façon plus générale, la magnitude du terme $\{J_{\text{Heis}}\}$ va diminuer lorsque l'électron réducteur va se localiser près d'un ligand oxygéné. En considérant que les effets de solvant pour ces systèmes mutants sont analogues à ceux de la forme sauvage ($\Delta E_{\text{solv}}/B \approx 2$), nous sommes alors en mesure de réduire la magnitude de la contribution ferromagnétique ce qui nous conduit aux valeurs suivantes : $J_{\text{eff}}(\text{C41S}) \approx 9 \text{ cm}^{-1}$ et $J_{\text{eff}}(\text{C46S}) \approx 77 \text{ cm}^{-1}$. Ces valeurs antiféromagnétiques sont encore probablement trop faibles mais l'idée principale est là : une importante force de piégeage va permettre de stabiliser l'état fondamental $S=1/2$ par rapport à l'état $S=9/2$. Au final, grâce à un important effet de solvant, l'état de haut spin restera donc haut en énergie. Ce constat va s'avérer crucial lorsque l'on s'intéressera aux mutants {Cystéine \leftrightarrow Sérine} issu de la bactérie *Clostridium pasteurianum*.

• Complexes Modèles

Nous allons maintenant nous intéresser à la rationalisation des valeurs moyennes de tenseurs \tilde{g} des agrégats fer-soufre provenant d'analogues synthétiques. Pour ces systèmes, il est intéressant de constater que les valeurs $\{g_{\text{av}}\}$ ne sont pas exactement réparties entre 1,91 et 1,96 mais présentent plutôt une distribution discrète de trois valeurs : 1,915; 1,932 et 1,956. A la lumière de ce qui a été rapporté ci-dessus dans le cas des agrégats fer-soufre de protéines ferrédoxines et de leurs systèmes mutants (présentant également une distribution discrète des valeurs moyennes de tenseur \tilde{g}), il semble relativement tentant de vouloir relier ces trois valeurs discrètes à des substitutions de ligands ou à des altérations chimiques de ceux-ci.

Pour ce faire, nous avons donc construit le système modèle $[2\text{Fe}-2\text{S}](\text{SC}_6\text{H}_4\text{-Cl})_4$ à partir des données cristallographiques du cluster dans son état oxydé [180] puis nous avons construit deux agrégats au sein desquels nous avons respectivement remplacé un puis deux ligand(s) ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{-Cl}$) par des groupements (OH). Les résultats que nous avons obtenus pour ces trois systèmes sont présentés dans le tableau 6.19.

Ligands Fe#1	Ligands Fe#2	$g_{\text{a}}(\text{BS1})$	$g_{\text{b}}(\text{BS2})$	$\Delta E/B$	g_{av}	$g_{\text{av}} (+\text{vib.})^{\text{a}}$
$(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-Cl})_2$	$(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-Cl})_2$	1,839	1,843	0,49	2,011	1,973
$(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-Cl})(\text{OH})$	$(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-Cl})_2$	1,848	1,847	0,86	1,986	1,956
$(\text{OH})_2$	$(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-Cl})_2$	1,901	1,864	2,10	1,925	1,913

Tableau 6.19 : Valeurs moyennes g_{av} des systèmes modèles d'analogues synthétiques
(a) $\Delta E_{\text{vib}}^{\text{eff}}/B = 0.5$.

On constate que les valeurs $\{g_{av}\}$ que nous avons calculées sont légèrement surestimées mais nous sommes tout de même en mesure de reproduire la tendance expérimentale : la valeur moyenne de tenseur \tilde{g} de ces systèmes décroît lorsque l'on augmente le nombre de substitutions de ligands $\{SC_6H_4-Cl \leftrightarrow OH\}$. Pour cette étude, on ne considérera pas le facteur solvation comme étant la clé permettant de corriger l'erreur systématique que nous faisons lors de nos calculs puisque, au premier ordre, le continuum diélectrique du solvant devrait se répartir de manière quasi symétrique autour de l'agrégat fer-soufre. Nos calculs permettent tout simplement de confirmer l'idée selon laquelle des substitutions de ligands (très probablement par l'eau) peuvent expliquer l'existence des trois valeurs discrètes $\{g_{av}\}$, comme cela avait été initialement proposé par Beardwoord *et al.*[86].

Cette étude nous a permis de comparer les effets produits par une monosubstitution et une bisubstitution de ligands au sein de l'agrégat fer-soufre. On constate de nouveau que les énergies de site métalliques sont peu affectées par le remplacement $\{S(lig) \leftrightarrow O(lig)\}$. L'effet de l'introduction d'une dissymétrie chimique dans le cluster sera visible lors de la bisubstitution $\{2S(lig) \leftrightarrow 2O(lig)\}$. Ce constat nous permet d'établir que l'effet du terme ΔE_{chem} n'est pas additif.

- **Système mutant de Rieske**

Pour clore cette section, nous nous sommes enfin intéressée à l'étude de l'agrégat $[2Fe-2S]$ correspondants au système mutant $\{Histidine \leftrightarrow Cystéine\}$ de la protéine Rieske issue de la bactérie *Thermus thermophilus* (*Tt*) [44]. Les expériences de spectroscopie RPE qui ont été réalisées sur ce système ont mis en évidence la présence d'un signal quasi-axial de valeur moyenne $g_{av} \approx 1.947$ [153]. En utilisant les données cristallographiques référencées 1JM1 [46], nous avons construit différents systèmes modèles de ce mutant (ligands Imidazole/Histidine et ligands SCH_3 /Cystéine) puis nous avons ensuite effectué le calcul dans le vide des ratios $\Delta E(HS)/B$ de ces divers agrégats. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans le tableau 6.20 et nous précisons par ailleurs que les valeurs reportées pour le terme $\Delta E(HS)$ contiennent une contribution vibronique effective ΔE_{vib}^{eff} et tiennent compte de l'orientation des ligands.

Ligands Fe#1	Ligands Fe#2	$g_a(BS1)$	$g_b(BS2)$	$\Delta E(HS)/B$	g_{av}
$(SCH_3)_2$	(Imidazole) (SCH_3)	1,873	1,856	1,22	1,962
$(SCH_3)_2$	(Histidine) (SCH_3)	1,873	1,873	1,31	1,968
(Cysteine) ₂	(Imidazole) (Cysteine)	1,879	1,837	0,92	1,971
(Cysteine) ₂	(Histidine) (Cysteine)	1,879	1,837	0,86	1,974

Table 6.20 : Valeurs moyennes g_{av} des systèmes modèles de mutants His \leftrightarrow Cys

Pour commencer, on constate de nouveau que l'effet de la dyssymétrie chimique dû au remplacement $\{N(lig) \leftrightarrow S(lig)\}$ n'est pas un effet additif mais plutôt un effet concerté : les valeurs de ratios $\Delta E(HS)/B$ que nous calculons sont plus proches des valeurs obtenues pour les agrégats de ferrédoxines de type plante ($\approx 0,5$) que de celles des agrégats de type Rieske ($\approx 4,5$). Nous pouvons ensuite vérifier que les valeurs moyennes g_{av} que nous calculons sont comprises entre 1,96 et 1,97 ce qui correspond précisément à une gamme de valeurs intermédiaire à celles que nous avons obtenues pour les agrégats de ferrédoxines de plante (entre 1,99 et 2,02 hors effet de solvant) d'une part et à celles que nous avons calculées pour les modèles de Rieske (entre 1,89 et 1,91) d'autre part. Ceci peut également être visualisé de manière graphique à l'aide de la figure 6.46.

Par ailleurs, on constate que les ratios $\Delta E_{\text{HS}}/B$ que nous calculons pour les quatre systèmes modèles ci-dessus sont relativement faibles (aux alentours de 1,0) ce qui présuppose donc que le mutant H64C sera sensible à une exposition au solvant. De plus, une faible solvation du cluster ($\Delta E_{\text{solv}}/B \approx 0,5$) va s'avérer être suffisante pour atteindre la valeur moyenne attendue par l'expérience ($g_{\text{av}} \approx 1,947$). Pour confirmer ceci, nous avons effectué la même procédure que celle mise en place pour l'étude des effets de solvant dans les agrégats fer-soufre de ferrédoxines de type plante. Nous avons utilisé le système modèle $[2\text{Fe}2\text{S}](\text{SCH}_3)_3(\text{Imid})$ que nous avons placé dans une cavité ($\epsilon = 1$) de rayon $R=15\text{\AA}$ et nous avons placé celle-ci dans un continuum diélectrique ($\epsilon = 80$) modélisant le solvant eau.

Nous avons effectué le calcul des ratios $\Delta E_{\text{solv}}/B$ en fonction de la position du cluster par rapport au centre de la cavité et nous avons représenté ces résultats en figure 6.51. Toutes choses étant égales par ailleurs, il est intéressant de constater que la localisation de l'électron réducteur du système modèle de mutant H64C sera moins importante que dans le cas du cluster modèle de ferrédoxines de type plante, la valeur maximale de ratio $\Delta E_{\text{solv}}/B$ étant 1,7.

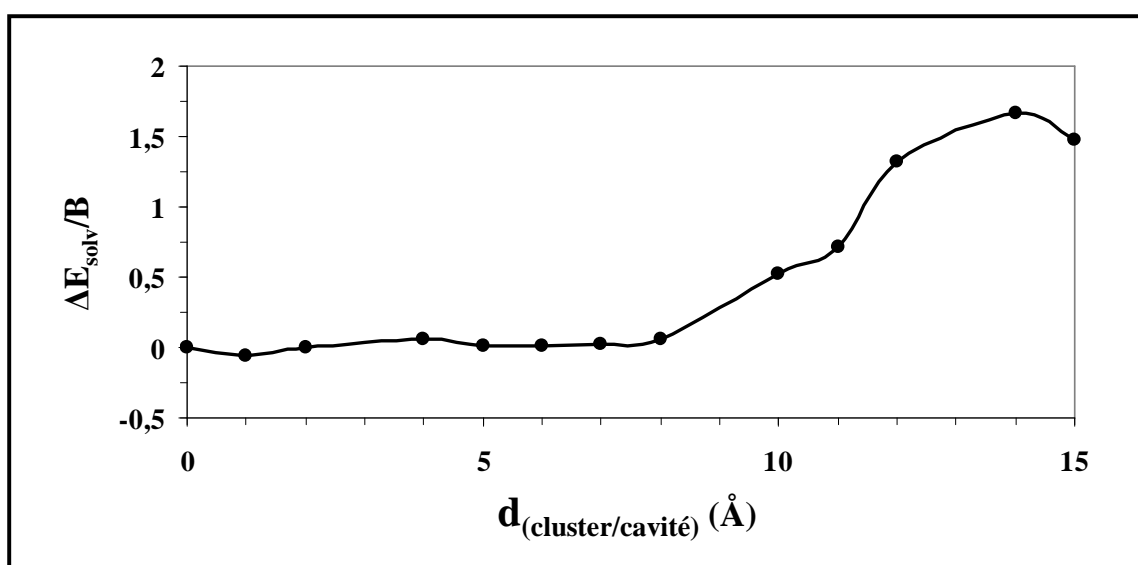


Figure 6.51 : Variation du ratio $\Delta E_{\text{solv}}/B$ en fonction de la position du modèle H64C

VI.4.5. Rieske déprotonées et Xanthines Oxydases

Dans cette nouvelle section, nous allons nous intéresser à l'étude de deux familles d'agrégats fer-soufre au comportement spécifique : le cluster issu de la Rieske déprotonée et les centres $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ appartenant à la classe des Xanthine Oxydases.

- Rieske à pH 14

Dans des conditions de pH basique, le cluster fer-soufre de la protéine Rieske issue de la bactérie *Thermus thermophilus* (*Tt*) possède deux types de ligands : deux ligands cystéinyles environnent le site ferrique tandis que deux ligands histidinyles, chacun dépourvu d'un de ses protons, environnent le site ferreux. Cet agrégat a été étudié à pH 14 par spectroscopie RPE par De Oliveira *et al.* [158] ce qui a conduit à l'obtention d'une grande valeur moyenne de tenseur \tilde{g} ($g_{\text{av}} \approx 1,97$) en comparaison de ce qui est généralement observé dans le cas de la Rieske protonée ($g_{\text{av}} \approx 1,91$).

Comme nous l'avons mentionné précédemment lors de l'introduction, le spectre RPE de ce système se caractérise par un élargissement des raies dont l'origine supposée est le mécanisme d'échange antisymétrique de Dzialoshinsky-Moriya (ADM) prenant la forme $\vec{d}_{ab} [\vec{S}_a \times \vec{S}_b]$ [159]. Ce terme provoquerait le mélange des états de spin $S=1/2$ et $S=3/2$. Les auteurs de cette étude ont également pu accéder à la valeur expérimentale de la constante d'échange effective ($J_{\text{eff}} \approx 43 \text{ cm}^{-1}$) et ont constaté que cette valeur était relativement faible par rapport à ce qui est obtenu dans le cas de la Rieske protonée issue de *Tt* ($J_{\text{eff}} \approx 380 \text{ cm}^{-1}$) [160-162].

Dans le but d'expliquer la forte anisotropie des composantes de tenseur \tilde{g} de ce système (1,81; 1,94 et 2,14), De Oliveira *et al.* ont tenté de relier la variation des trois composantes g_i au ratio $|d_{ab}|/J_{\text{eff}}$ comme le montre la figure 6.52. Pour leur modèle, les auteurs ont tout d'abord postulé que la valeur moyenne de tenseur \tilde{g} de ce système en l'absence d'échange antisymétrique était celle de la Rieske protonée ($g_{\text{av}} \approx 1,91$) et ont ensuite estimé qu'un ratio $|d_{ab}|/J_{\text{eff}}$ proche de 0,18 (ou $|d_{ab}| \approx 8 \text{ cm}^{-1}$) permettrait d'atteindre la valeur moyenne attendue $g_{\text{av}} \approx 1,97$.

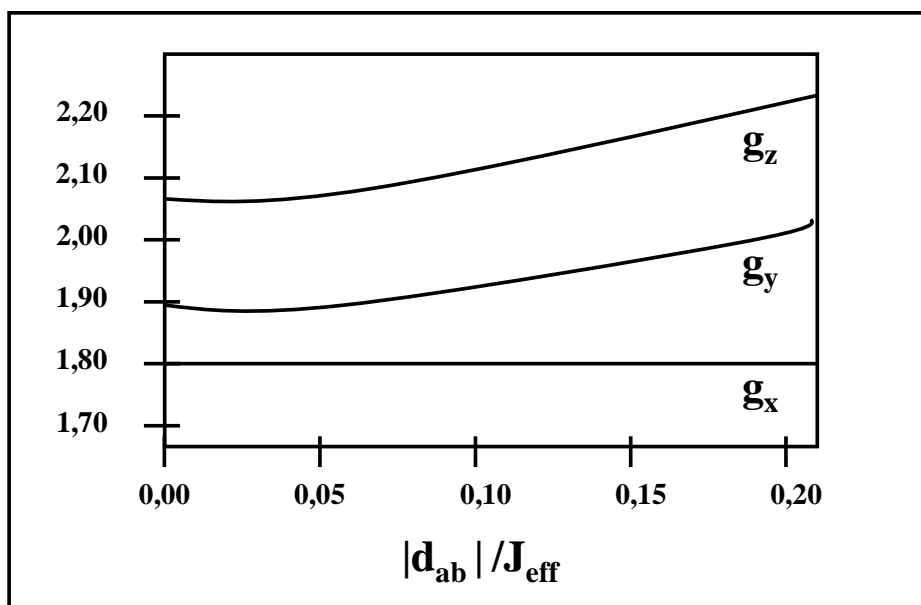


Figure 6.52 : Variation des composantes de tenseur \tilde{g} en fonction du ratio $|d_{ab}|/J_{\text{eff}}$

Plus récemment, Noodleman et Han [185] ont proposé une interprétation complémentaire de la faible valeur apparente de constante d'échange effective mesurée pour la Rieske à pH 14. En effet, leurs calculs DFT ont montré que le terme ΔE , défini par les auteurs comme l'énergie de piégeage de site contenant la contribution vibronique et prenant en compte la dissymétrie chimique, était considérablement réduite lorsque l'on augmentait le pH de 7 à 14 (déprotonation des deux ligands histidinyles). Cet effet va se combiner de manière additive à la constante d'échange de Heisenberg J_{Heis} (traduisant le couplage antiferromagnétique du système) et donner lieu à une contribution ferromagnétique E_{ferro} . Celle-ci va s'écrire sous la forme $(-B^2/\Delta E)$ (voir équation 6.30) et va augmenter avec le pH. Il est à noter que, pour l'état de spin $S=1/2$, cette expression de E_{ferro} ne sera valide que si le terme de piégeage ΔE ne contient que la contribution vibronique. De plus, dans le cas $\Delta E_{\text{vib}} > B$, une limite basse sera imposée au terme ΔE_{vib} , tandis que dans le cas $\Delta E_{\text{vib}} < B$, on aura $E_{\text{ferro}} = -B$. Si le terme de piégeage contient d'autres contributions que celle issue du couplage vibronique, l'expression de E_{ferro} sera alors modifiée (voir équations 6.35 et 6.42).

Pour rationaliser la valeur moyenne de tenseur du système de type Rieske déprotonée, nous avons mis en place notre propre système modèle : à partir des données cristallographiques référencées 1JM1 [46], nous avons construit les agrégats $(SCH_3)_2[2Fe_2S](Imid-deprot)_2$ et $(Cys)_2[2Fe_2S](His-deprot)_2$ résultant tous deux de la déprotonation de leurs ligands azotés. Nous avons effectué le calcul des ratios $\Delta E(HS)/B$ et celui des tenseurs locaux \tilde{g}_i issus des états BS correspondants. Ceci nous alors permis d'estimer les valeurs moyennes g_{av} de ces deux systèmes modèles. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6.21.

Ligands Fe#1	Ligands Fe#2	$g_a(BS1)$	$g_b(BS2)$	$\Delta E(HS)/B$	g_{av}
$(SCH_3)_2$	$(Imidazole-deprot)_2$	1,873	1,831	0,90	1,970
$(Cysteine)_2$	$(Histidine-deprot)_2$	1,879	1,819	0,93	1,961

Table 6.21 : Valeurs moyennes g_{av} des systèmes modèles de Rieske déprotonée

Comme l'avaient déjà observé Noodleman et Han, on constate que la déprotonation des cycles d'imidazole conduit à une forte réduction des valeurs de ratios $\Delta E(HS)/B$ (environ 0,9); ceux-ci étant de l'ordre de 4,5 pour le cas de la Rieske protonée. A ce niveau, le terme $\Delta E(HS)$ contient à la fois la contribution vibronique effective et les effets de ligands (conformation et nature chimique). Pour le modèle réaliste (ligands Cys et His-déprot), la valeur moyenne obtenue est $g_{av} \approx 1,96$ ce qui est exactement la valeur mesurée par l'expérience. Cependant, il est important de préciser que les calculs effectués n'incluent pas de possibles effets de solvant. Leur prise en compte va nécessairement induire un abaissement de la valeur moyenne du système jusqu'à atteindre une valeur inconnue g_{av}^0 supposée représenter la valeur moyenne de la Rieske déprotonée en l'absence d'un quelconque effet de l'échange antisymétrique. Si l'on s'en réfère au modèle mis en place par De Oliveira *et al.*, on se souvient que ces auteurs avaient égalé la valeur de g_{av}^0 avec celle de la Rieske protonée (1,91) ce qui est *a priori* une valeur inadaptée pour l'étude de la Rieske à pH 14 issue de *Tt*. Cette démarche les ayant conduit à estimer $|d_{ab}|/J_{eff} \approx 0,18$, on présuppose donc que cette dernière valeur sera une limite haute de ratio.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué la même procédure que celle mise en place pour l'étude des effets de solvant dans les agrégats fer-soufre de ferrédoxines de type plante. Nous avons utilisé le système modèle $(SCH_3)_2[2Fe_2S](Imidazole-déprot)_2$ que nous avons placé dans une cavité ($\epsilon = 1$) de rayon $R=15\text{\AA}$ et nous avons placé celle-ci dans un continuum diélectrique ($\epsilon = 80$) modélisant le solvant eau. A partir des données cristallographiques référencées 1JM1 [46] relatives à la protéine Rieske protonée, nous avons pu estimer que le site réduit Fe#2 de l'agrégat fer-soufre était situé à 5-6 \AA de la surface de la protéine. Pour cette raison, nous avons donc placé le système modèle de Rieske déprotonée de sorte que la distance entre le site réduit Fe#2 et le centre de la cavité soit de l'ordre de 5-6 \AA puis nous avons effectué le calcul du ratio du $\Delta E_{solv}/B$ correspondant. Nous avons obtenu une valeur de ratio relativement peu élevée ($\Delta E_{solv}/B \approx 0,6$) en accord avec ce que nous avons déjà observé pour le cas du système mutant H64C issu de la même bactérie *Tt*. A l'aide de cette valeur, nous avons pu évaluer la magnitude du terme g_{av}^0 correspondant à la valeur moyenne de tenseur \tilde{g} en l'absence d'échange antisymétrique. Le résultat obtenu est représenté graphiquement en figure 6.53.

Pour une valeur de ratio $\Delta E(\text{HS})/B \approx 1,6$ tenant compte des effets de solvant, nous constatons que la valeur moyenne de tenseur \tilde{g} du système modèle de Rieske à pH 14 est maintenant $g_{\text{av}} \approx g_{\text{av}}^0 \approx 1,925$ ce qui confirme donc que le ratio $|d_{\text{ab}}|/J_{\text{eff}}$ déterminé par De Oliveira *et al.* à l'aide de leur modèle correspondra à une valeur maximale du terme antisymétrique $|d_{\text{ab}}|$. De plus, la valeur g_{av} que nous avons obtenue est nettement plus faible que celle que nous avons initialement calculée (1,96) : cela va nous permettre d'invoquer le mécanisme ADM pour augmenter la valeur moyenne du système de type Rieske déprotonée issue de *Tt* et atteindre la valeur expérimentalement attendue (1,96).

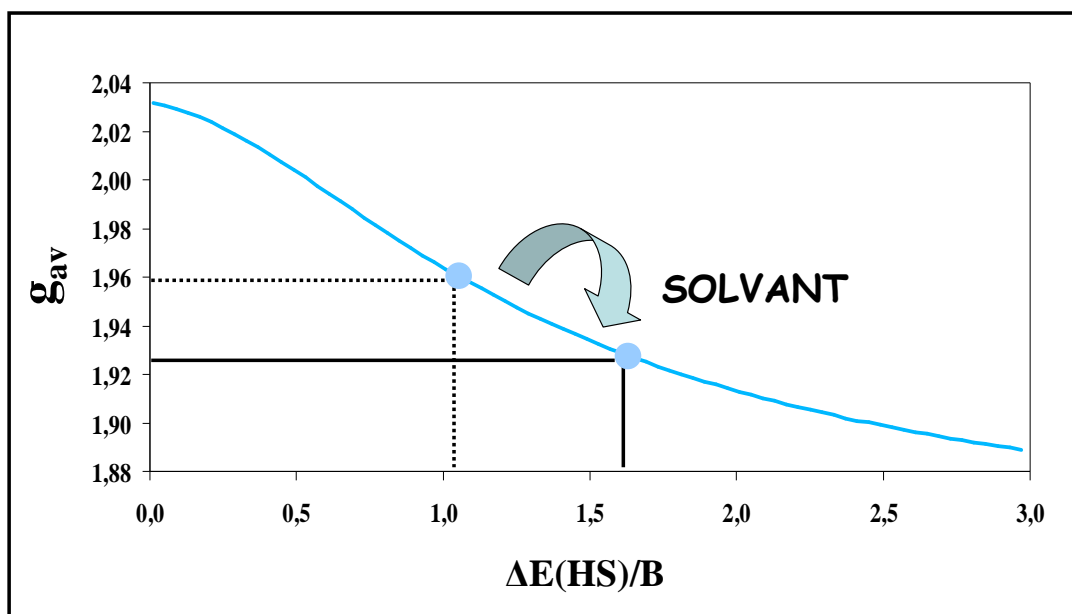


Figure 6.53 : Valeurs moyennes g_{av} du modèle de Rieske à pH 14 en fonction de $\Delta E(\text{HS})/B$

Par ailleurs, d'un point de vue phénoménologique, le mécanisme ADM est pertinent lorsque la constante d'échange effective J_{eff} est suffisamment faible. Nous avons donc effectué le calcul de cette quantité (en présence et l'absence d'effets de solvant) et nous avons reporté les résultats obtenus dans le tableau 6.22.

réf. PDB	1JM1	
Ligands	Fe#1 (SCH ₃) ₂ Fe#2 (Imidazole-déprot) ₂	
potentiel	BP86	B3-LYP
$J_{\text{Heis}}(\text{OX})$	724	432
B	588	(491)
$\Delta E(\text{HS})$	538	(491)
E_{Ferro} (+solv.) ^a	-330 (+66)	
$J_{\text{Heis}}(\text{RD})$	533	330
J_{eff}	203	0
J_{eff} (+solv.) ^a	276	66
J_{eff} (exp)	48	

Tableau 6.22 : Valeurs de la constante d'échange effective J_{eff} de la Rieske déprotonée
(a) $\Delta E_{\text{solv}}/B = 0,6$.

On constate tout d'abord que la contribution ferromagnétique associée au système modèle de Rieske à pH 14 est importante ($E_{\text{ferro}} \approx -330 \text{ cm}^{-1}$) ce qui est directement lié à la faible valeur du terme de piégeage $\Delta E(\text{HS})$ que nous avons précédemment calculée. Ceci permet d'expliquer le fait qu'en l'absence d'un quelconque effet de solvant, la valeur $\{J_{\text{eff}}\}$ que nous estimons est trop faible ($J_{\text{eff}} \approx 0 \text{ cm}^{-1}$). La prise en compte de la contribution ΔE_{solv} va permettre d'atténuer la valeur de la contribution ferromagnétique ce qui nous conduit à une valeur de constante d'échange effective ($J_{\text{eff}} \approx 66 \text{ cm}^{-1}$) qui est maintenant en bon accord avec ce qui est mesuré par l'expérience ($J_{\text{eff}} \approx 43 \text{ cm}^{-1}$).

En conclusion, les propriétés biophysiques du agrégat fer-soufre issu de la Rieske déprotonée *Tt* vont être modulées par le mécanisme d'échange antisymétrique. La prise en compte de ce terme va permettre d'expliquer la grande valeur moyenne de tenseur \tilde{g} et la faible valeur de constante d'échange effective de ce système particulier. Nous noterons enfin que de faibles effets de solvant doivent être inclus dans la modélisation de ce système afin de pouvoir fixer la valeur g_{av}^0 correspondant à la valeur moyenne g_{av} en l'absence d'un quelconque mécanisme antisymétrique.

- Famille des Xanthine Oxydases (XO)

Lors de l'introduction des systèmes étudiés, nous avons vu que ces protéines contenaient deux types de clusters fer-soufre (notés I et II) de la forme $[2\text{Fe}-2\text{S}](\text{Cys})_4$. Les clusters I présentent des valeurs moyennes g_{av} analogues à celles des agrégats $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ issus de ferrédoxines de type plante ($g_{\text{av}} \approx 1,96$) tandis que les clusters II présentent des valeurs moyennes g_{av} assez inhabituelles puisque celles-ci couvrent une gamme allant de 1,97 à 2,01. Nous avons également mentionné qu'une faible valeur de constante d'échange effective ($J_{\text{eff}} \approx 40 \text{ cm}^{-1}$) [163] avait été mesurée dans le cas du cluster II issu de l'aldéhyde oxidoréductase de *Desulfovibrio gigas* et que pour expliquer ces données expérimentales associées à ce cluster, De Oliveira *et al.* avaient invoqué le mécanisme d'échange antisymétrique (ADM) [159].

Nous nous sommes donc intéressée à l'étude théorique de ces deux clusters et nous avons construit des systèmes modèles (ligands SCH_3 et Cystéine) en se basant sur les données cristallographiques de l'aldéhyde oxidoréductase de *Desulfovibrio gigas* (dans l'état oxydé) référencées 1VLB. Nous avons effectué le calcul des ratios $\Delta E(\text{HS})/B$ et celui des tenseurs locaux \tilde{g}_i issus des états BS correspondants. Ceci nous a alors permis d'estimer les valeurs moyennes g_{av} de ces deux systèmes modèles. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6.23.

Cluster	Ligands	$g_{\text{a}}(\text{BS1})$	$g_{\text{b}}(\text{BS2})$	$\Delta E(\text{HS})/B$	g_{av}	$g_{\text{av}}(+\text{vib.})^{\text{a}}$
cluster I (proximal)	$(\text{SCH}_3)_2(\text{SCH}_3)_2$	1,879	1,876	1,11	1,980	1,957
	$(\text{Cys})_2(\text{Cys})_2$	1,919	1,896	0,94	2,005	1,985
cluster II (distal)	$(\text{SCH}_3)_2(\text{SCH}_3)_2$	1,882	1,880	0,82	1,996	1,972
	$(\text{Cys})_2(\text{Cys})_2$	1,919	1,896	0,94	2,005	1,985

Tableau 6.23 : Valeurs moyennes g_{av} des systèmes modèles de clusters I et II

(a) $\Delta E_{\text{vib}}^{\text{eff}}/B = 0.5$.

A ce niveau de modélisation, nous constatons que les clusters I et II sont très similaires en termes de ratios $\Delta E(\text{HS})/B$ et de valeurs moyennes g_{av} . Contrairement au cas des ferrédoxines de type plante, aucun effet supplémentaire dû au solvant n'est attendu pour ce qui concerne le cluster I dans la mesure où celui-ci est profondément enfoui au sein de la protéine.

Pour ce qui concerne le cluster II, celui-ci est bien exposé au solvant mais son axe Fe-Fe se trouve être quasi-parallèle à la surface de la protéine alors que dans le cas des ferrédoxines de type plante, cet axe était perpendiculaire à la surface. On a donc tenté d'évaluer cet effet d'orientation du cluster en termes de ratios $\Delta E_{\text{solv}}/B$. Pour ce faire, nous avons utilisé une cavité ($\epsilon = 1$) de rayon $R=20\text{\AA}$ censée modéliser l'aldéhyde oxidoréductase de *Desulfovibrio gigas* référencée 1VLB. Nous avons positionné l'agrégat fer-soufre à 5\AA de la surface de cette cavité que nous avons placée dans un continuum diélectrique ($\epsilon = 80$) modélisant le solvant eau. L'angle θ que forment l'axe Fe-Fe et le vecteur normal à la surface de la cavité va permettre de repérer l'orientation du cluster. Nous avons fait varier cet angle entre -90° et 90° et nous avons effectué le calcul des ratios $\Delta E_{\text{solv}}/B$ correspondants. Les résultats obtenus sont représentés en figure 6.53.

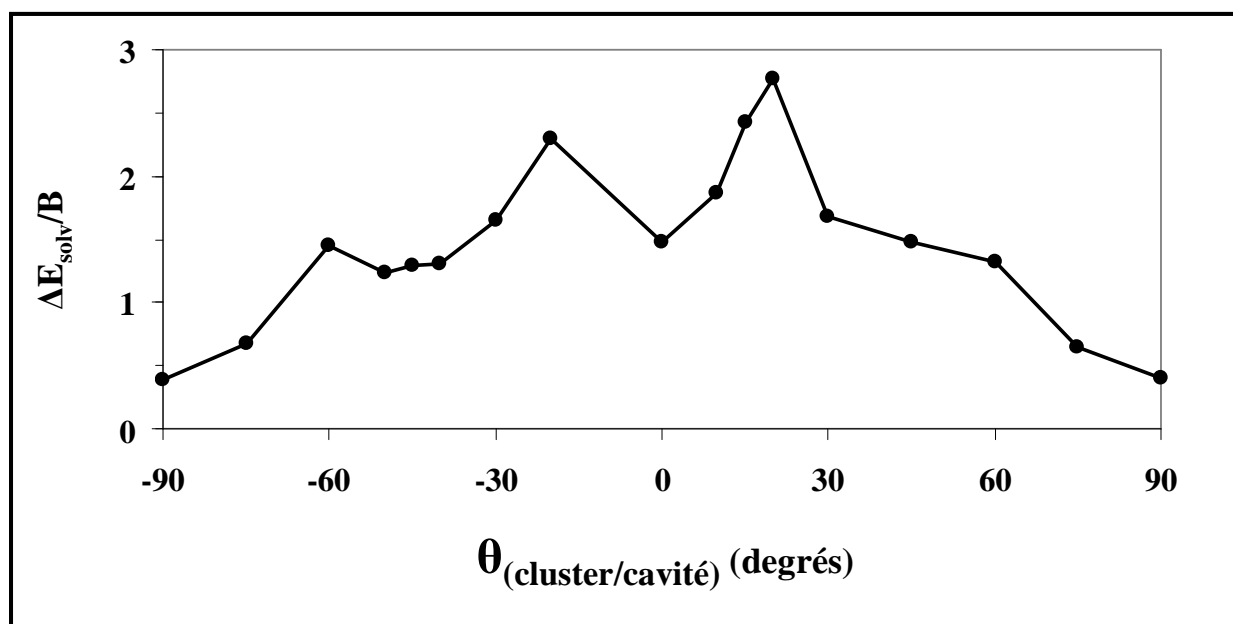


Figure 6.54 : Variation du ratio $\Delta E_{\text{solv}}/B$ en fonction de l'orientation du cluster II

On constate que les deux valeurs maximales de ratios $\Delta E_{\text{solv}}/B$ sont obtenues pour $\theta \approx \pm 20^\circ$ ce qui correspond au cas où la liaison Fe-S(CH₃) est quasi-perpendiculaire à la surface de la protéine. Pour $\theta \approx \pm 90^\circ$, cas du cluster II, les valeurs de ratios $\Delta E_{\text{solv}}/B$ sont minimales : les effets de solvant seront donc mineurs comme nous nous y attendions. Les valeurs moyennes de tenseur \tilde{g} que nous calculons pour ces agrégats ne seront donc pas modifiées par un quelconque effet dû à la solvation.

Revenons-en maintenant à la principale observation qui a été faite sur les agrégats fer-soufre issus des XO : les valeurs moyennes g_{av} qui sont mesurées sont comprises entre 1,97 et 2,01 pour le cas du cluster II tandis qu'elles couvrent une gamme allant de 1,95 à 1,97 pour le cas du cluster I [163]. Si l'on invoque le terme d'échange antisymétrique, on constate que celui-ci semble inactif dans les clusters I et actif dans les clusters II ce qui conduit à une augmentation maximale de 0,05 de leurs valeurs moyennes g_{av} . Au premier abord, cela peut paraître intrigant : les clusters I présentent de valeurs moyennes g_{av} identiques à celles des agrégats de ferrédoxines de type plante tandis que les clusters II et les agrégats de ferrédoxines de type plante sont analogues d'un point de vue conformationnel (angles dièdres Fe-Fe-S-C).

Lorsque l'on s'intéresse aux caractéristiques structurales des clusters I, on constate que ceux-ci sont quasiment centro-symétriques au niveau des coeurs $[2\text{Fe}-2\text{S}](\text{SC}_\beta)$. Cette observation va s'avérer suffisante pour annuler (au premier ordre) le vecteur d'échange antisymétrique \vec{d}_{ab} . Pour confirmer cette hypothèse, nous nous sommes donc intéressée au calcul des constantes d'échange effectives de deux types de clusters issus de XO. Nous avons étudié les systèmes modèles (ligands SCH_3) issus des données cristallographiques (dans l'état oxydé) de l'aldéhyde oxidoréductase de *Desulfovibrio gigas* (réf. 1VLB) et de la xanthine déhydrogénase du lait bovin (réf. 1FO4) puis nous avons reporté les résultats obtenus dans le tableau 6.24.

réf. PDB	1FO4				1VLB			
Cluster	Cluster I		Cluster II		Cluster I		Cluster II	
potentiel	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP
$J_{\text{Heis}}(\text{OX})$	794	505	824	519	732	470	760	477
B	596	(539)	731	(669)	687	(624)	625	(556)
ΔE	528	(689)	11	(204)	764	(848)	511	(840)
$E_{\text{Ferro}}(+\text{vib})^a$	-338 (+55)		-487 (+34)		-363 (+60)		-362 (+58)	
$J_{\text{Heis}}(\text{RD})$	660	392	774	440	641	438	813	512
J_{eff}	322	55	287	-47	278	75	451	150
$J_{\text{eff}}(+\text{vib})^a$	377	110	321	-13	338	135	509	208
$g_{\text{av}}(\text{exp})$	1.952		2.005		1.959		1.976	

Tableau 6.24 : Valeurs de la constante d'échange effective J_{eff} des clusters I et II.
(a) $\Delta E_{\text{vib}}^{\text{eff}}/B = 0.5$

Avec le potentiel B3LYP et pour le cas des clusters I, nous avons respectivement obtenu : $J_{\text{eff}} \approx 135 \text{ cm}^{-1}$ (1VLB) et $J_{\text{eff}} \approx 110 \text{ cm}^{-1}$ (1FO4). Ces valeurs ont une magnitude non négligeable et sont du même ordre de grandeur que celles qui sont mesurées pour les agrégats fer-soufre de ferrédoxines de type plante ($J_{\text{eff}} \approx 150\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$). Ceci permet donc de confirmer que le terme ADM est inopérant dans les clusters I de XO.

A *contrario*, le terme d'échange antisymétrique est actif dans les clusters II et la plage de valeurs moyennes g_{av} admises par ces clusters II va refléter la variation du ratio $d_{\text{ab}}/J_{\text{eff}}$ (et donc celle de la contribution ferromagnétique E_{Ferro}). Etant donné que les clusters II et les agrégats de ferrédoxines de type plante présentent des similitudes conformationnelles via leurs angles dièdres Fe-Fe-S- C_β , on peut supposer qu'ils vont également présenter une gamme de valeurs d_{ab} similaires. Dans le cas des agrégats de ferrédoxines de type plante, les effets de solvant vont tendre à accroître le ratio $\Delta E(\text{HS})/B$ ce qui aura pour effet immédiat l'augmentation substantielle de la valeur $\{J_{\text{eff}}\}$ et le blocage du terme antisymétrique. Pour les clusters II de XO, ce ne sera pas le cas puisque les effets de solvant sont mineurs.

A partir de là, il peut être intéressant de comparer les valeurs de constantes d'échange effectives calculées pour le cas des clusters I et II de XO. Pour l'aldéhyde oxidoréductase de *Desulfovibrio gigas* référencée 1VLB, on constate que les valeurs moyennes expérimentales des deux clusters sont assez similaires : $g_{\text{av}}(\text{cluster I}) \approx 1,959$ et $g_{\text{av}}(\text{cluster II}) \approx 1,976$ [163]. Pour la xanthine déhydrogénase du lait bovin référencée 1FO4, les valeurs moyennes qui ont été mesurées sont très différentes : $g_{\text{av}}(\text{cluster I}) \approx 1,952$ et $g_{\text{av}}(\text{cluster II}) \approx 2,005$ [186]. Il est dès lors possible de relier ces observations aux valeurs $\{J_{\text{eff}}\}$ que nous avons obtenues avec nos calculs DFT.

Pour l'aldéhyde oxidoréductase de *Desulfovibrio gigas* référencée 1VLB et le cas du cluster II, on constate que l'on obtient une grande valeur de constante d'échange effective ($J_{\text{eff}} \approx 208 \text{ cm}^{-1}$) d'un ordre de grandeur comparable à celui du cluster I. On aura donc atténuation de l'effet du terme ADM ce qui permet d'expliquer la magnitude de valeur moyenne expérimentale ($g_{\text{av}} \approx 1,976$) qui est comparable à celles des agrégats de ferrédoxines de type plante. Pour la xanthine déhydrogénase du lait bovin référencée 1FO4 et le cas du cluster II, on constate une très nette diminution de la constante d'échange effective calculée ($J_{\text{eff}} \approx -13 \text{ cm}^{-1}$) ce qui est directement lié à une importante contribution ferromagnétique ($E_{\text{Ferro}} \approx -487 \text{ cm}^{-1}$). On est donc dans une situation où le terme ADM est actif et ceci permet d'expliquer la grande valeur moyenne g_{av} qui a été mesurée pour ce système. Nous noterons tout de même que la valeur calculée pour ce système est légèrement surestimée puisqu'il est attendu une valeur de $40\text{-}45 \text{ cm}^{-1}$ par l'expérience.

- Traitement théorique du mécanisme ADM/ADE

Nous venons de voir que la rationalisation des quantités physiques $\{g_{\text{av}} \text{ et } J_{\text{eff}}\}$ associées aux systèmes type Rieske déprotonée et cluster I/II de XO impliquait le mécanisme d'échange Antisymétrique de Dzyaloscinsky et Moriya (ADM) [159,187-189]. Ce terme est de la forme $\vec{d}_{ab} [\vec{S}_a \times \vec{S}_b]$ et va induire le mélange des états de spin de type Heisenberg (à valences localisées) correspondants à une localisation de l'électron réducteur sur un même site métallique : dans notre notation, le terme ADM mélange donc les états $\Psi_a(S,M)$ et $\Psi_a(S-1,M\pm 1)$. Appliqué au cas du cluster $[2\text{Fe-2S}]$ réduit et sachant que Ψ_a est la fonction d'onde décrivant la configuration localisée $\{\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\}$, le mécanisme ADM va permettre, d'une part, le mélange des états $\Psi_a(3/2,3/2)$ et $\Psi_a(3/2,-1/2)$ avec l'état $\Psi_a(1/2,1/2)$ et, d'autre part, le mélange des états $\Psi_a(3/2,-3/2)$ et $\Psi_a(3/2,1/2)$ avec l'état $\Psi_a(1/2,-1/2)$. On rappelle que l'état doublet $\Psi_a(1/2,\pm 1/2)$ correspond à l'état fondamental de l'agrégat fer-soufre (voir chapitre IV). Dans une série de récents articles, Belinsky a montré la nécessité d'introduire le mécanisme de Double-Echange Antisymétrique (ADE) au sein de l'hamiltonien de spin décrivant le comportement des clusters à valence mixte [190-194]. Le terme ADE est de la forme $2i\vec{K}_{ab}\vec{T}_{ab}(\vec{S}_b - \vec{S}_a)$ et va induire le mélange des états de spin de type Heisenberg (à valences localisées) correspondants à différentes localisations de l'électron réducteur sur les sites métalliques : l'état $\Psi_a(S,M)$ peut ainsi être mélangé avec l'état $\Psi_b(S,M\pm 1)$ ou $\Psi_b(S-1,M\pm 1)$ sachant que Ψ_b est la fonction d'onde décrivant la configuration localisée $\{\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}\}$. Belinsky a traité le cas particulier des dimères à valence mixte complètement délocalisés $\{\text{Fe}^{2.5+}\text{-Fe}^{2.5+}\}$ pour lesquels le paramètre isotrope de double échange B est dominant ce qui conduit à l'obtention d'un état fondamental $S=9/2$ tel que $c_a^2(S)=c_b^2(S)=1/2$.

En lien direct avec la présente étude que nous menons, nous allons brièvement traiter le cas de l'état de spin présentant une localisation/délocalisation électronique partielle. Nous précisons que la démarche adoptée est analogue à celle utilisée pour le calcul "explicite" du tenseur \tilde{g} dans les agrégats fer-soufre (**Annexe 2**) et qu'un certain nombre d'étapes de calculs seront explicitées dans l'**Annexe 3** ci-jointe.

Nous allons considérer les deux fonctions propres de plus basse énergie (-) (voir équations 6.17-6.19) :

$$\begin{cases} \Psi^-(1/2,M) = c_a(1/2)\Psi_a(1/2,M) + c_b(1/2)\Psi_b(1/2,M) & \text{avec } M = \pm 1/2 \\ \Psi^-(3/2,M) = c_a(3/2)\Psi_a(3/2,M) + c_b(3/2)\Psi_b(3/2,M) & \text{avec } M = \pm 3/2, \pm 1/2 \end{cases} \quad (6.53)$$

Nous allons ensuite leur appliquer les opérateurs liés aux mécanismes ADM et ADE : $\vec{d}_{ab} [\vec{S}_a \times \vec{S}_b]$ et $2i\vec{K}_{ab}\vec{T}_{ab}(\vec{S}_b - \vec{S}_a)$. Il est important de préciser que le traitement de cette étape consiste à résoudre un problème (6×6) et que celui-ci peut être ramené à deux problèmes (3×3) : le premier traitant des interactions entre l'état $|1/2, 1/2\rangle$ et les états $|3/2, 3/2\rangle$, $|3/2, -1/2\rangle$, le second problème traitant des interactions entre l'état $|1/2, -1/2\rangle$ et les états $|3/2, -3/2\rangle$, $|3/2, 1/2\rangle$. Nous avons arbitrairement choisi de résoudre le premier problème (3×3) sachant que tous les éléments de matrice qui font interagir les états localisés de type Heisenberg sont explicitement développés en **Annexe 3** [190]. Par ailleurs, nous précisons que notre approche ne considère pas les termes d'éclatement à champ nul (ZFS); un traitement complet incluant le ZFS en l'absence des termes ADM/ADE ayant déjà été effectué par Bertrand *et al.* [195].

Dans la base $\{\Psi(1/2, 1/2), \Psi(3/2, 3/2), \Psi(3/2, -1/2)\}$ et avec les vecteurs \vec{K}_{ab} et \vec{d}_{ab} orientés le long de l'axe x (axe S-S des atomes de soufre pontants), nous accédons aux éléments de matrice suivants (voir **Annexe 3**) :

	$\Psi(1/2, 1/2)$	$\Psi(3/2, 3/2)$	$\Psi(3/2, -1/2)$
$\Psi(1/2, 1/2)$	0	$+iP$	$-iQ$
$\Psi(3/2, 3/2)$	$-iP$	$(3/2)J_{eff}$	0
$\Psi(3/2, -1/2)$	$+iQ$	0	$(3/2)J_{eff}$

Avec :

$$\begin{cases} Q = \begin{bmatrix} \frac{K_{abx}\sqrt{14}}{15}(c_a(3/2)c_b(1/2) + c_a(1/2)c_b(3/2)) \\ -\frac{d_{abx}\sqrt{14}}{4}(c_a(1/2)c_a(3/2) + c_b(1/2)c_b(3/2)) \end{bmatrix} \\ P = \sqrt{3}Q \end{cases} \quad (6.54)$$

On rappelle que d_{ab} est le terme scalaire lié au mécanisme d'échange antisymétrique et K_{ab} le terme scalaire lié au mécanisme de double échange antisymétrique. Pour la limite de localisation électronique totale, on obtient $Q = -d_{abx}\sqrt{14}/4$ tandis que dans le cas d'une complète délocalisation électronique, on a : $Q = (K_{abx} - d_{abx})\sqrt{14}/15$.

On résoud alors le déterminant associé à la matrice 6.53 (détails en **Annexe 3**) et on obtient (au premier ordre) une stabilisation énergétique de $[-8Q^2/(3J_{eff})]$ du doublet initial. Pour ce qui concerne les quatre fonctions dégénérées $S=3/2$, celles-ci étaient initialement placées à une énergie $[(3/2)J_{eff}]$ plus haute que l'état doublet et vont maintenant éclater en deux sous-niveaux : l'un à $[(3/2)J_{eff}]$ et l'autre à $[(3/2)J_{eff} + 8Q^2/(3J_{eff})]$. La figure 6.55 représente schématiquement le cas de figure considéré.

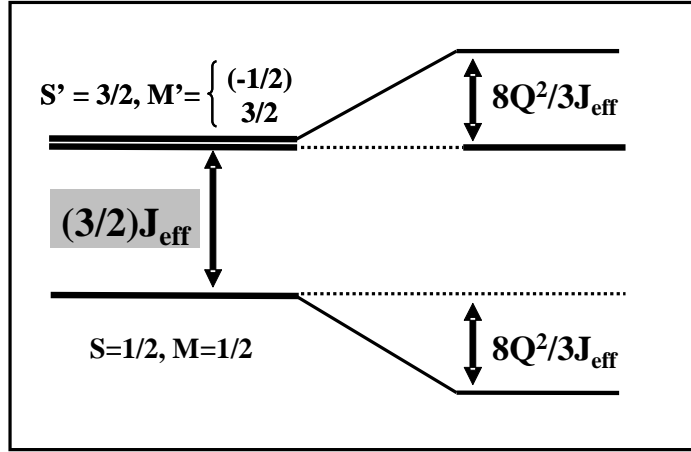


Figure 6.55 : Niveaux d'énergie en présence des mécanismes ADM et ADE

Si l'on se focalise sur le cas de l'état fondamental, les états associés au doublet de Kramers (Ψ , Ψ^*) sont exprimés comme suit :

$$\begin{cases} \Psi^-(1/2, 1/2) \rightarrow \left(1 + \frac{8Q^2}{9J_{eff}^2}\right) \Psi^-(1/2, 1/2) + \frac{2iP}{3J_{eff}} \Psi^-(3/2, 3/2) - \frac{2iQ}{3J_{eff}} \Psi^-(3/2, -1/2) \\ \Psi^-(1/2, 1/2)^* \rightarrow \left(1 + \frac{8Q^2}{9J_{eff}^2}\right) \Psi^-(1/2, -1/2)^* - \frac{2iP}{3J_{eff}} \Psi^-(3/2, -3/2) + \frac{2iQ}{3J_{eff}} \Psi^-(3/2, 1/2) \end{cases} \quad (6.55)$$

Nous précisons que le traitement du problème (3×3) que nous avons effectué sur la base des états $\{\Psi^-(1/2, 1/2), \Psi^-(3/2, 3/2), \Psi^-(3/2, -1/2)\}$ nous donne directement accès au premier doublet de Kramers Ψ . Le traitement du second problème (3×3) sur la base des états $\{\Psi^-(1/2, -1/2), \Psi^-(3/2, -3/2), \Psi^-(3/2, 1/2)\}$ permettra d'accéder au second doublet de Kramers Ψ^* . Dans ce cas, nous avons alternativement déterminé l'expression de Ψ^* grâce à la convention de Griffith : $\Psi(S, M)^* = (-1)^{S-M} \Psi(S, -M)$ sachant que les coefficients associés sont des complexes conjugués.

On calcule ensuite les éléments de matrice issus de l'application du terme de Zeeman $k\hat{L} + g_e\hat{S}$ (détails en **Annexe 3**) ce qui nous conduit finalement à l'expression suivante de la valeur moyenne g_{av} :

$$g_{av} \approx g_{av}(1/2) \left(1 + \frac{16Q^2}{9J_{eff}^2}\right) + g_{av}(3/2) \left(\frac{16Q^2}{27J_{eff}^2}\right) \quad (6.56)$$

ou

$$\Delta g_{av} = g_{av} - g_{av}(1/2) \approx \left(\frac{16Q^2}{9J_{eff}^2}\right) \left(g_{av}(1/2) + \frac{g_{av}(3/2)}{3}\right) \quad (6.57)$$

On définit $g_{av}(1/2)$ comme étant la valeur moyenne g_{av} pour l'état de spin $S=1/2$ spin avant introduction d'un quelconque terme antisymétrique.

Dans le cas de localisation électronique totale et pour l'état de spin $S=1/2$, on a : $g_{av}(1/2) = (7/3)g_{av}(Fe^{3+}) - (4/3)g_{av}(Fe^{2+})$ (voir équation 6.45). Les deux bornes limites de $g_{av}(1/2)$ ont été précédemment introduites: il s'agit des valeurs moyennes de tenseur \tilde{g} des clusters fer-soufre de type Rieske et de ferrédoxines de type plante : $g_{av}(1/2) \approx 1,91$ et $g_{av}(1/2) \approx 1,96$ respectivement en posant $g_{av}(Fe^{3+}) \approx 2,02$ ce qui implique $g_{av}(Fe^{2+}) \approx 2,06-2,10$.

De la même manière, pour l'état de spin $S=3/2$, on a: $g_{av}(3/2) = (13/15)g_{av}(Fe^{3+}) + (2/15)g_{av}(Fe^{2+})$. Cette relation conduit à une valeur moyenne autour de 2,03 en utilisant $g_{av}(Fe^{3+}) \approx 2,02$ et $g_{av}(Fe^{2+}) \approx 2,06-2,10$. Si l'on pose $\Delta g_{av} = 0,05$ (cas des agrégats fer-soufre issus des XO) et $J_{eff} = 40 \text{ cm}^{-1}$, on obtient à partir de l'équation 6.57 une valeur du terme Q autour de 4 cm^{-1} .

Dans le cas du seul mécanisme ADM ($K_{abx} \approx 0$), l'équation 6.54 (avec $c_a^2(S)=1$ et $c_b^2(S)=0$) nous conduit à la relation : $Q^2 \approx (14/16)(d_{abx})^2$. En utilisant $J_{eff} \approx 40 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta g_{av} \approx 0,05$, on peut estimer la valeur du terme d_{abx} autour de $4,5 \text{ cm}^{-1}$ ce qui en bon accord avec la valeur proposée par De Oliveira *et al.* pour le cas de l'agrégat fer-soufre de la Rieske à pH 14 de Tt ($d_{abx} \approx 7-8 \text{ cm}^{-1}$) [158].

Par ailleurs, lorsque l'on ne considère que le mécanisme ADM, il peut être vérifié qu'en terme de magnitude, on a la relation suivante :

$$d_{abx} \approx (J_{eff}/2)(\Delta g_{av})^{1/2} \quad (6.58)$$

Pour aboutir à cette expression, on fait de nouveau appel à l'équation 6.54 menant à $Q^2 \approx (14/16)(d_{abx})^2$. Grâce à l'expression de Δg_{av} (voir équation 6.57) et en posant $g_{av}(1/2) \approx g_{av}(3/2) \approx 2$, on obtient $\Delta g_{av} \approx (4d_{abx}^2/J_{eff}^2)$, ce qui est l'équation 6.58.

D'autre part, Belinsky a montré que, lorsqu'il était présent, le mécanisme ADE dominait généralement le mécanisme ADM puisqu'il existe la relation ($K_{abx}/d_{abx} \approx -(5B/J_{eff})$). Négliger le terme d_{ABx} par rapport au terme K_{abx} équivaut, dans la présente étude, à interpréter les effets de relaxation observés pour les clusters II des XO et celui de Rieske à pH 14 en termes du seul mécanisme ADE. En utilisant l'équation 6.54 pour le cas particulier où le mécanisme ADM est inopérant ($d_{ABx} \approx 0$) ce qui conduit à $Q^2 = (14/15^2)(K_{abx})^2$. Ceci nous permet d'estimer la valeur du terme K_{abx} autour de 16 cm^{-1} sachant que Belinsky avait évalué cette même quantité entre 60 cm^{-1} et 100 cm^{-1} . Pour le cas limite du seul terme de double échange antisymétrique, on aura : $d_{abx} \approx (J_{eff}/5B)K_{abx} \approx 0,2 \text{ cm}^{-1}$ pour une valeur de double échange B proche de 700 cm^{-1} .

Enfin, lorsque l'on ne considère que le mécanisme ADE, il peut être vérifié qu'en termes de magnitude, on a la relation suivante :

$$K_{abx} \approx (J_{eff})(3\Delta g_{av})^{1/2} \quad (6.59)$$

Pour aboutir à cette expression, on fait de nouveau appel à l'équation 6.54 (avec $c_a^2(S)=c_b^2(S)=1/2$) menant à $Q^2 = (14/15^2)(K_{abx})^2$. Grâce à l'expression de Δg_{av} (voir équation 6.57) et en posant $g_{av}(1/2) \approx g_{av}(3/2) \approx 2$, on aboutit ainsi à $\Delta g_{av} \approx (K_{abx}^2/3J_{eff}^2)$, ce qui est l'équation 6.59.

Finalement, en ce qui concerne les agrégats fer-soufre de la Rieske déprotonée de Tt et de la famille des XO, la réalité va se situer entre les deux cas extrêmes que sont les mécanismes ADM seul ou ADE seul.

VI.4.6. Thiorédoxine

Les structures primaires de deux protéines ferrédoxines similaires issues des bactéries *Clostridium pasteurianum* (Cp) [30,31] et *Aquifex aeolicus* (Aa) [32] ne sont reliées à aucune autre séquence de ferrédoxines de type plante. Elles appartiennent à la troisième classe de ferrédoxines, "de type thiorédoxine" et se caractérisent par une distribution inhabituelle de cinq résidus cystéinyles au sein de la séquence d'acides aminés. Actuellement, aucune structure cristallographique en trois dimensions n'a pu être obtenue pour les formes sauvages de ces protéines dans l'état réduit. Cependant, la forme sauvage de la protéine oxydée issue de Aa ainsi que celles de ses deux mutants (C55S et C59S) ont pu être cristallisées à haute résolution : 1,50 Å; 1,25 Å et 1,05 Å, respectivement. L'agrégat fer-soufre de la forme sauvage est tel que le site Fe#1 porte les ligands cystéinyles Cys9 et Cys22 tandis que le site Fe#2 est exposé au solvant et porte les ligands Cys 55 et Cys 59. Concernant les systèmes mutants C55S et C59 issus de Aa, ceux-ci vont s'avérer être particulièrement intéressants puisque ce sont des analogues des mutants C56S et C60S issus de Cp. En effet, les études RPE menées sur les mutants de Cp ont révélé que ceux-ci présentaient à l'état fondamental un mélange des états de spin $S=1/2$ et $S=9/2$ [116-118].

Du point de vue de la présente étude, l'agrégat fer-soufre de la forme sauvage de Cp présente une valeur moyenne g_{av} de 1,96 (avec $g_1 \approx 2,004$, $g_2 \approx 1,948$ et $g_3 \approx 1,922$) identique à celle des ferrédoxines de type plante et des clusters I de XO. Ce cluster a ensuite subi des mutations de type {Cys \leftrightarrow Ser} : trois cystéines ont successivement été remplacées par des sérines conduisant aux systèmes C11S, C56S et C60S. Pour le cas du mutant C11S, la valeur moyenne mesurée par RPE est analogue à celle de la forme sauvage ($g_{av} \approx 1,96$) tandis que pour les deux mutants C55S et C60S, les valeurs moyennes expérimentales sont respectivement 1,935 et 1,937 ce qui est intermédiaire à $g_{av} \approx 1,91$ (Rieske) et à $g_{av} \approx 1,96$ (ferrédoxines de type plante) [157].

Nous nous sommes intéressée au calcul du tenseur \tilde{g} de ces différents systèmes (forme sauvage et mutants), ce qui nous a amené à construire plusieurs systèmes modèles (ligands SCH₃/OCH₃ et Cys/Ser) en se basant sur les données cristallographiques existant pour les trois formes de la protéine oxydée issue de Aa et respectivement référencées M2A (sauvage), M2B (C55S) et M2D (C59S). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6.25

Mutants	Ligands Fe#1	Ligands Fe#2	$g_a(\text{BS1})$	$g_b(\text{BS2})$	$\Delta E(\text{HS})/B$	g_{av}	$g_{av}(+vib)^a$
(1M2A)	(SCH ₃) ₂	(SCH ₃) ₂	1,897	1,897	1,48	1,971	1,956
(1M2A)	(Cys) ₂	(Cys) ₂	1,939	1,934	1,21	1,994	1,982
(1M2B)	(SCH ₃) ₂	(OCH ₃)(SCH ₃)	1,897	1,887	0,36	2,019	1,990
(1M2D)	(SCH ₃) ₂	(SCH ₃)(OCH ₃)	1,897	1,884	0,33	2,020	1,990
(1M2B)	(Cys) ₂	(Ser)(Cys)	1,939	1,951	0,72	2,018	2,004

Tableau 6.25 : Valeurs moyennes g_{av} des systèmes modèles de clusters de Cp

(a) $\Delta E_{vib}^{eff}/B = 0.5$.

Dans le cas des deux systèmes modèles (SCH₃ et Cys) de la forme sauvage, l'électron réducteur se localise clairement sur le site Fe#2 qui est exposé au solvant. Par ailleurs, les valeurs moyennes calculées ($g_{av} \approx 1,956$, SCH₃ et $g_{av} \approx 1,982$, Cys) suggèrent fortement qu'il ne sera pas nécessaire de faire appel aux effets de solvant pour atteindre la valeur moyenne expérimentalement mesurée ($g_{av} \approx 1,96$). Ceci est principalement dû à la valeur élevée de ratio $\Delta E(\text{HS})/B$ que nous calculons : nous obtenons $\Delta E(\text{HS})/B \approx 1,5$ sachant que l'on doit également rajouter la contribution vibronique effective et qu'à titre de comparaison, on avait calculé $\Delta E(\text{HS})/B \approx 0,5$ pour le système modèle réduit de ferrédoxine de type plante.

La principale différence entre les deux systèmes précités provient des effets de conformation des ligands. Pour le système modèle de *Aa* (*Cp*), les ligands du site Fe#2 sont associés à deux angles dièdres quasiment égaux ($\text{Fe-Fe-S-C}_\beta = -8^\circ$ et -26° , structure oxydée) et les ligands du site Fe#1 sont associés à des angles dièdres analogues à ceux mesurés dans les ferrédoxines de type plante ($\text{Fe-Fe-S-C}_\beta = -126^\circ$ et -133°). Lorsqu'on s'en réfère maintenant à la figure 6.45, et que l'on considère le cas {site Fe#1 avec $\Omega_1 = \Omega_2 \approx 120^\circ$ et site Fe#2 avec $\Omega_3 = \Omega_4 \approx 0^\circ$ }, on constate alors que c'est le site Fe#2 qui sera le plus stable conduisant ainsi à $|\Delta E_{\Omega}/B| \approx 1,5$.

De plus, lors de l'étude cristallographique de la protéine issue de *Aa*, il a été remarqué que le résidu arginine (Arg13) pouvait adopter deux types de conformations : la première est majoritaire et fermée tandis que la seconde est ouverte et minoritaire. Dans la première conformation (fermée), le groupement guanidino $\{\text{H}_2\text{N-C(=NH)-NH}\}$ du résidu Arg13 donne une liaison hydrogène à l'atome de S_γ du résidu Cys59 tandis que dans la seconde conformation (ouverte), le groupement guanidino est orienté de manière à empêcher une quelconque interaction entre les résidus 13 et 59. Sous sa forme sauvage, la protéine issue de *Aa* se présente en conformation fermée et elle va ainsi protéger le cluster $[2\text{Fe-2S}]$ qu'elle contient des effets de solvant.

Si une telle conformation fermée est conservée lors de la réduction de la protéine, ceci permettrait de confirmer nos calculs qui prédisaient le rôle mineur du solvant quant à la valeur moyenne g_{av} de l'agrégat fer-soufre associé à la forme sauvage de cette protéine.

Pour le cas des deux systèmes modèles (SCH_3 et Cys) de mutants C55S et C59S, les ratios $\Delta E(\text{HS})/B$ calculés sont faibles et même après inclusion de la contribution vibronique effective ($\Delta E_{\text{vib}}^{\text{eff}}/B = 0,5$), les valeurs de ratio $\Delta E(\text{HS})/B$ que l'on obtient ne sont pas suffisantes pour permettre de reproduire les valeurs moyennes expérimentales. Pour atteindre les valeurs moyennes attendues ($g_{\text{av}} \approx 1,935$ et $g_{\text{av}} \approx 1,937$), nous aurions besoin d'un effet de solvant d'environ $\Delta E_{\text{solv}}/B \approx 1,5$ ce qui correspond à la contribution déterminée pour le cas des mutants {Cys \leftrightarrow Ser} de ferrédoxines de type plante. Ce constat est de nouveau en accord avec les données expérimentales de structure cristallographique. En effet, dans le cas des deux formes mutées C55S et C59S, la protéine issue de *Aa* adopte une conformation ouverte ce qui va permettre à une molécule d'eau de prendre la place du groupement guanidino du résidu Arg13. Cette molécule d'eau va alors former une liaison hydrogène entre son atome O_γ et l'atome S_γ du résidu Cys59 ce qui conduit à une accessibilité du cluster $[2\text{Fe-2S}]$ par le solvant. La rationalisation des valeurs moyennes g_{av} des agrégats fer-soufre des formes sauvage et mutées de la protéine issue de *Aa* est facilitée par les données cristallographiques reportées pour ces systèmes [32] et nous permet de conclure que des changements conformationnels (formes fermée et ouverte) autour du site Fe#2 vont jouer un rôle fondamental dans la modulation des propriétés spectroscopiques de ces clusters.

Une telle distribution de conformations avait été également invoquée dans le but d'expliquer le phénomène de délocalisation électronique dépendant de la température qui avait été observée au cours des expériences d'aimantation et de spectroscopie Mössbauer menées sur la protéine issue de *Cp* (forme sauvage et mutant C56S) [116-118]. En effet, il avait été montré que les échantillons de mutant C56S contenaient dans l'état fondamental un mélange des états de spin $S=1/2$ (localisé) $S=9/2$ (délocalisé). De plus, des études de spectroscopie Mössbauer à haute température avaient révélé une augmentation de la fraction d'agrégats à valences délocalisées en l'absence d'un quelconque phénomène de conversion de spin de l'état $S=1/2$ vers l'état $S=9/2$, ce qui avait été confirmé par les expériences de susceptibilité magnétique. Par la suite, il avait été prouvé qu'une augmentation rapide du taux de transfert électronique intramoléculaire entre les deux sites de fer résultait d'une distribution des paramètres magnétiques (super échange, double échange, termes vibroniques).

Cette distribution de paramètres était elle-même modulée par la distribution de conformations de la protéine étudiée. Nous allons illustrer l'impact d'une telle observation sur les paramètres magnétiques effectifs que nous calculons.

Commençons tout d'abord notre analyse par la présentation du graphe 6.56 : nous avons tracé la variation "exacte" de la constante d'échange de type Heisenberg J_{Heis} en fonction de la contribution statique ΔE_{stat} pour le cas particulier où les états $S=1/2$ et $S=9/2$ seraient égaux en énergie (voir équation 6.35). Sur la partie droite de ce graphe (grandes valeurs de ΔE_{stat}), l'état fondamental est l'état de spin $S=1/2$. Pour avoir l'état de spin $S=9/2$ au fondamental, deux conditions doivent être vérifiées. Tout d'abord, la valeur de la constante d'échange J_{Heis} doit substantiellement décroître (inférieure à 240 cm^{-1}) par rapport à la valeur standard ($> 400 \text{ cm}^{-1}$) que nous calculons habituellement pour les agrégats fer-soufre. De plus, le terme local de piégeage électronique (ΔE_{stat} = conformations de ligands et contribution vibronique effective) doit être relativement peu élevé, cette dernière condition étant moins stricte dès que J_{Heis} est suffisamment faible. Pour le cas des mutants {Cys \leftrightarrow Ser} de ferrédoxines de type plante (voir section VI.4.4), nous avons déjà constaté que la substitution de ligands conduisait à une diminution des valeurs de constantes d'échange J_{Heis} calculées (entre 230 et 330 cm^{-1}). Cependant, en raison d'un effet de solvant important, l'état fondamental $S = 1/2$ de ces systèmes était communément conservé.

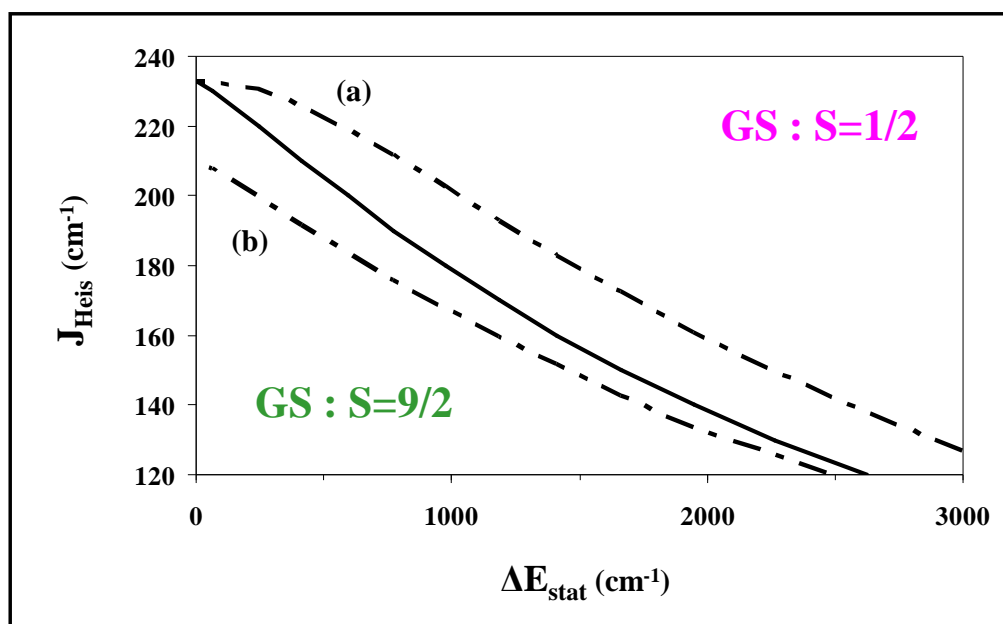


Figure 6.56 : Variation de la constante d'échange de Heisenberg J_{Heis} en fonction de ΔE_{stat} .
courbe (a) avec $\Delta E_{\text{vib}} = 0 \text{ cm}^{-1}$; courbe (b) avec $\Delta E_{\text{vib}} = 800 \text{ cm}^{-1}$

Dans le but de vérifier les données expérimentales reportées pour les formes sauvage et mutée de *Cp*, nous nous sommes ainsi intéressée au calcul des constantes d'échange effectives de ces agrégats fer-soufre et nous avons fait appel aux mêmes systèmes modèles que ceux mis en place pour le calcul des valeurs moyennes g_{av} . Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans le tableau 6.26 (voir figure 6.42 et équation 6.38 pour les détails).

réf. PDB	1M2A		1M2B		1M2D	
potentiel	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP
$J_{\text{Heis}}(\text{ox})$	735	461	760	474	721	452
B	711	(650)	673	(469)	717	(499)
$\Delta E(\text{HS})$	1056	(1111)	244	(21)	237	(18)
E_{Ferro}	-332		(-435)		(-466)	
$J_{\text{Heis}}(\text{rd})$	874	597	592	244	666	308
J_{eff}	542	265	(157)	(-191)	(200)	(-158)
$\epsilon_{9/2}-\epsilon_{1/2}$ ^a	5016		270 / -1086 ^b		834 / -882 ^b	

Tableau 6.26 : Valeurs des constantes d'échange effectives J_{eff} des clusters de Cp
(a) $[12J_{\text{Heis}} - ((\Delta E^2 + 25B^2)^{1/2} - (\Delta E^2 + B^2)^{1/2})]$ (b) $J_{\text{Heis}}(\text{M2B}) \approx 131 \text{ cm}^{-1}$ et
 $J_{\text{Heis}}(\text{M2D}) \approx 163 \text{ cm}^{-1}$ (voir texte)

Pour le système modèle de la forme sauvage de la ferrédoxine issue de la bactérie *Aquifex aeolicus* (1M2A), on obtient une valeur assez élevée pour la constante d'échange de type Heisenberg J_{Heis} (600 cm^{-1}) ce qui conduit à une valeur standard de constante d'échange effective : $J_{\text{eff}} \approx 265 \text{ cm}^{-1}$. De plus, on rappelle qu'aucune contribution supplémentaire de nature antiferromagnétique (solvant) n'est attendue pour ce système; le cluster étant probablement protégé du solvant en raison de la conformation fermée adoptée par la protéine à l'état sauvage. Pour les deux systèmes modèles de mutants de cette même protéine (1M2B et 1M2D), nous avons calculé des constantes d'échange de type Heisenberg J_{Heis} de faible magnitude (respectivement 244 cm^{-1} et 308 cm^{-1}), certes pas suffisamment basses pour que l'état $S=9/2$ soit l'état fondamental de ces systèmes comme en attestent les valeurs positives des écarts d'énergies $\epsilon_{9/2}-\epsilon_{1/2}$. Les valeurs calculées pour la constante d'échange effective J_{eff} sont négatives ce qui signifie simplement que l'état de spin $S=3/2$ est plus haut en énergie que l'état $S=1/2$. Cependant, au cours du processus de réduction, nous pensons que la protéine issue de *Aa* va subir des changements conformationnels susceptibles d'altérer nos résultats; ceux-ci faisant appel à des données structurales reportées pour l'état oxydé de la protéine.

Ceci nous a conduit à effectuer l'optimisation en géométrie dans l'état BS réduit des deux systèmes modèles de mutants (M2B et M2D) et en réduisant systématiquement le même site de fer muté (Fe#2). Nous avons alors constaté une nette diminution des valeurs de constantes d'échange de Heisenberg : $J_{\text{Heis}} \approx 131 \text{ cm}^{-1}$ et $J_{\text{Heis}} \approx 163 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. A l'aide de la relation $[12J_{\text{Heis}} - ((\Delta E^2 + 25B^2)^{1/2} - (\Delta E^2 + B^2)^{1/2})]$, nous allons maintenant recalculer les écarts d'énergies $\epsilon_{9/2}-\epsilon_{1/2}$ entre les états de spin $S=1/2$ et $S=9/2$. Pour ce faire, nous allons utiliser les valeurs de constantes d'échange ci-dessus et les valeurs initialement calculées pour les termes B et $\Delta E(\text{HS})$ (voir tableau 6.26). Ceci nous conduit alors à des différences d'énergies négatives (indices (b) du tableau 6.26) ce qui confirme bien que l'état de spin $S=9/2$ est l'état fondamental des systèmes modèles de mutants référencés M2B et M2D.

Le point le plus important est que les deux mutants de la protéine issue de *Aa* coexistent probablement sous deux conformations en solution gelée et in vivo sachant que seule la conformation ouverte a été cristallisée à l'état oxydé. A partir de la figure 6.56 et pour le cas d'une valeur modérée de constante d'échange de type Heisenberg quel que soit le cas considéré, une conformation ouverte de la protéine expose le cluster $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ au solvant et il en résulte un état fondamental $S=1/2$ tandis qu'une conformation fermée de la protéine conduit à l'obtention d'un faible terme de piégeage ce qui autorise alors un état fondamental $S=9/2$. De plus, les mesures expérimentales de spectroscopie Mössbauer ayant révélé que l'état de spin $S=9/2$ était délocalisé, une faible valeur de terme ΔE_{stat} est d'autant plus requise et dans ce cas, on est en accord avec la conformation fermée pour laquelle le cluster fer-soufre est protégé des effets de solvant.

VI.4.7. Conclusions et Perspectives

Au cours de cette étude théorique de DFT, nous avons tenté de construire un modèle phénoménologique unifié permettant de rationaliser les valeurs moyennes $\{g_{av}\}$ de tenseurs \tilde{g} et les constantes d'échange effectives $\{J_{eff}\}$ pour un ensemble varié de systèmes fer-soufre de systèmes biologiques allant de la famille de protéines ferrédoxine de type plante à celle des protéines Rieske (et systèmes mutants associés de ces deux familles) en passant par les xanthine oxydases (clusters I et II), les analogues synthétiques, le centre fer-soufre de Rieske à pH 14 ou encore les agrégats particuliers issus des ferredoxines de type thiorédoxine *Cp* et *Aa*. La quantité clé de cette étude est le ratio $\Delta E/B$ permettant d'indexer les magnitudes respectives des forces de piégeage ΔE (favorisant la localisation électronique) et du terme de double échange B (favorisant la délocalisation électronique). Pour les calculs effectués au niveau BP86, nous avons généralement estimé que le terme B était compris d'environ 700 cm^{-1} . Pour le terme ΔE , les valeurs incluant les contributions vibronique, conformation de ligands et solvation peuvent atteindre des magnitudes de l'ordre de trois unités de B (par exemple, les agrégats de type Rieske présentent des ratios $\Delta E/B > 4.5$ en raison d'une importante contribution ΔE_{chem} due à la nature des ligands).

En ce qui concerne les contributions intrinsèques au terme ΔE , nous avons tout d'abord montré que le terme vibronique prend la forme d'une contribution effective ΔE_{vib}^{eff} dont la magnitude varie entre 0 et ΔE_{vib} en fonction de la compétition existant entre le terme B et les autres facteurs de piégeage électronique ΔE_{stat} . Le terme vibronique (et plus particulièrement le paramètre λ) est celui qui fut le plus difficile à évaluer en raison du comportement structural particulier des états de symétrie brisée. Nous avons tenté d'extraire une valeur approchée du terme ΔE_{vib} en se basant sur les données cristallographiques de la ferrédoxine de type plante dans son état réduit (référéncée 1CZP). Cela nous a conduit à définir une gamme d'énergie allant de 800 cm^{-1} à 900 cm^{-1} et correspondant à la moitié de la valeur généralement proposée dans la littérature (environ 1600 cm^{-1}).

Dans le cas d'une contribution ΔE_{stat} importante, ΔE_{vib}^{eff} va atteindre sa valeur maximale ΔE_{vib} et contribuer au piégeage des valences au même niveau formel que les autres termes statiques (voir équation 6.36). Étant donné que la valeur ΔE_{vib} dérivée des données de monomères (1600 cm^{-1}) correspond au double de la valeur que nous avons utilisée tout au long de cette étude (800 cm^{-1}), nous avons comparé en figure 6.41 la variation de la constante d'échange effective J_{eff} en fonction du terme statique pour le cas de deux contributions vibroniques : faible, 800 cm^{-1} et forte, 1600 cm^{-1} . Dans le second cas, il peut être vérifié que la valeur de constante d'échange J_{eff} est toujours supérieure à 100 cm^{-1} .

Ceci s'avère problématique pour la reproduction des données expérimentales associées aux agrégats fer-soufre de la famille des Xanthine Oxydases. En effet, ces systèmes présentent de faibles valeurs $\{J_{eff}\}$ (de l'ordre de 40-45 cm^{-1}). Par ailleurs, dans le cadre d'une approche faisant exclusivement appel au terme vibronique (voir figure 6.37), une grande valeur de contribution ΔE_{vib} ($> 2000 cm^{-1}$) sera nécessaire pour reproduire les valeurs expérimentales ($> 150 cm^{-1}$) de constantes d'échange effectives associées aux ferrédoxines de type plante.

Nous laissons donc ouverte la question de la magnitude du terme ΔE_{vib} tout en notant que la plupart des études théoriques menées sur les clusters $[2Fe-2S]$ ont toujours été basées sur la compétition existant entre les termes J_{Heis} , B et ΔE_{vib} et n'incluent pas explicitement un quelconque terme supplémentaire tenant compte la dissymétrie des sites métalliques (ΔE_{Ω} , ΔE_{solv} , ΔE_{chem} , etc).

Concernant les valeurs moyennes $\{g_{av}\}$ de tenseurs \tilde{g} , nous avons systématiquement constaté que la délocalisation électronique (correspondant à de faibles ratios $\Delta E/B$) tendait à augmenter les valeurs de $\{g_{av}\}$ (cas des agrégats de type plante avec $g_{av} = 1,96$) tandis que d'importantes forces de piégeage (correspondant à de grandes valeurs de ratios $\Delta E/B$) tendait à abaisser ces mêmes valeurs $\{g_{av}\}$ (cas des agrégats de type Rieske avec $g_{av} = 1,91$). Sachant que la valeur maximale de g_{av} est de 2,03 pour le cas d'un cluster totalement délocalisé, on peut alors définir la quantité $g_{av} \approx 1,96$ comme une valeur de référence traduisant un compromis entre deux facteurs antagonistes que sont les termes de piégeage ΔE d'une part, et le terme de double échange B , d'autre part. De plus, ceci sera cohérent avec le fait que les études effectuées à l'aide de méthodes spectroscopiques détectent les agrégats de ferrédoxines de type plante comme des clusters fer-soufre à valences piégées.

Cette valeur moyenne de 1,96 se trouve déplacée vers le bas ($\sim 1,935$) lorsque l'on considère les cas des monosubstitutions $\{Cys \leftrightarrow Ser\}$ dans les ferrédoxines de type plante ou $\{Thiolate \leftrightarrow Hydroxyl\}$ dans les complexes modèles. De la même manière, pour le cas de la monosubstitution $\{His \leftrightarrow Cys\}$ dans les Rieske, la valeur moyenne de 1,91 se trouvera déplacée vers le haut ($\sim 1,947$). Cependant, il est étonnant de constater que la monosubstitution ne sera pas suffisante pour altérer de façon drastique le ratio $\Delta E/B$: une bisubstitution de ligands sera requise pour une telle observation (cas des Rieske et des complexes modèles). Ceci conduit à penser que les effets de remplacement de ligands au sein d'un agrégat fer-soufre ne sont pas additifs.

Parallèlement, et en supposant une référence commune $J_{Heis}(rd) \approx 400 \text{ cm}^{-1}$ pour le cas des centres fer-soufre de Rieske et de type plante, nous avons pu établir que la délocalisation électronique tendait à une diminution des valeurs de constantes d'échange effectives (clusters de type plante, $J_{eff} \approx 150\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$) tandis qu'une structure à valences localisées conduisait à des valeurs élevées de cette même quantité (clusters de type Rieske, $J_{eff} \approx 380 \text{ cm}^{-1}$). Ceci permet de démontrer la possible corrélation existant entre les quantités $\{g_{av}\}$ et $\{J_{eff}\}$, celles-ci étant reliées entre elles via le ratio $\Delta E/B$.

En lien direct avec ce propos, Salerno *et al.* ont observé l'existence d'une relation empirique entre les constantes d'échange effectives J_{eff} et le caractère axial-rhombique du signal RPE mesuré par la quantité $(g_2 - g_3)$ (de grandes valeurs de J_{eff} correspondent à des signaux RPE plutôt axiaux). Par la suite, cette observation fut revisitée par Bertrand *et al.* qui ont discuté le fait que les valeurs mesurées pour J_{eff} dépendaient fortement de l'état de la protéine (système conservé dans l'état biologique ou à l'état purifié ou en solution). Par ailleurs, ces derniers auteurs ont supposé que ces valeurs de constantes d'échange effectives dépendaient également de la géométrie des ponts disulfures du cluster. Ceci est en réalité vrai pour le cas de la constante d'échange de type Heisenberg J_{Heis} mais nous avons alternativement montré que les valeurs de J_{eff} incluaient en fait une contribution supplémentaire de nature ferromagnétique, cette dernière dépendant fortement de l'accessibilité du cluster fer-soufre par le solvant (via le terme ΔE_{solv}). Finalement, Bertrand *et al.* ont restreint la corrélation de Salerno *et al.* au cas des ferrédoxines de type plante (J_{eff} compris entre 150 cm^{-1} et 200 cm^{-1} et $g_2 - g_3 \approx 0.07\text{-}0.09$) d'une part et au cas des adrénodoxines ($J_{eff} > 340 \text{ cm}^{-1}$ et $g_2 - g_3 < 0.05$) d'une autre part.

Une précédente étude DFT relative aux agrégats fer-soufre de ferrédoxine de plante avait fait appel aux données expérimentales de cristallographie aux rayons X pour le calcul théorique du tenseur \tilde{g} de ces systèmes. Ces auteurs avaient notamment montré comment les angles dièdres Fe-Fe-S-C liés au site réduit Fe#1 déterminaient la quantité $(g_2 - g_3)$ pour une gamme angulaire allant de 120° (signaux RPE rhombiques) à 150° (signaux RPE axiaux).

A l'aide de la figure 6.45 représentant la variation du terme de piégeage $\Delta E_Q/B$ en fonction des valeurs d'angles dièdres, on peut constater que ce ratio augmente entre 120° ($\Delta E_Q/B \sim 0,5$) et 150° ($\Delta E_Q/B \sim 1,5$). Ceci va se traduire par une augmentation de la valeur de J_{eff} effective sur la plage angulaire considérée. On va donc retrouver la corrélation $J_{\text{eff}} = f(g_2 - g_3)$ proposée par Bertrand *et al.*.

Par ailleurs, on s'est également intéressée à l'effet des paires libres des atomes de soufre ligands sur les propriétés biophysiques des clusters fer-soufre. Nous avons constaté que l'arrangement (en termes de ΔE_Q) de ces paires libres autour de l'agrégat $[2\text{Fe-2S}](\text{Cys})_4$ s'avérerait crucial pour une compréhension claire et une modélisation fine de la structure électronique des clusters de type $[2\text{Fe-2S}](\text{SX})_4$. Par ailleurs, il fut surprenant de constater que certains jeux de valeurs d'angles dièdres Fe-Fe-S-C pouvaient conduire à différentes localisations de l'électron réducteur : celui-ci pouvait être déplacé du site Fe#1 vers le site Fe#2, ce qui se traduisait par une valeur négative du terme ΔE_Q . Nos résultats nous ont permis d'établir un classement des différents sites métalliques en fonction de leurs stabilités respectives. Par ordre de stabilité croissante et en notant "Pt" le type plante, on obtient : $\text{site}(\text{Pt}, \text{Fe}\#2) \leq \text{site}(\text{Pt}, \text{Fe}\#1) \approx \text{site}(\text{Cp}/\text{Aa}, \text{Fe}\#1) < \text{site}(\text{Cp}/\text{Aa}, \text{Fe}\#2)$.

Dans les agrégats de type plante, le site Fe#1 exposé au solvant est légèrement favorisé ($\Delta E_Q/B \approx 0,5$) et le sera un peu plus à l'issue des mutations $\{\text{Cys} \leftrightarrow \text{Ser}\}$ (voir tableau 6.17). Pour le cas des protéines de type thiorédoxine *Cp/Aa*, nous avons vu que le site Fe#1 était structuralement identique à celui des clusters de ferrédoxines de type plante.

Cependant, ce site est enfoui dans la matrice protéique et son énergie de ce site sera plus élevée que celle du site Fe#2 qui est exposé au solvant ($\Delta E_Q/B \approx 1,5-2,0$). Pour ce dernier cas, les mutations $\{\text{Cys} \leftrightarrow \text{Ser}\}$ vont entraîner une diminution significative des ratios $\Delta E_Q/B$ (voir tableau 6.25). En conformation fermée (cluster fer-soufre protégé du solvant), le ratio $\Delta E/B$ reste faible ce qui va autoriser la présence d'un état $S=9/2$ au fondamental. Ceci est directement lié aux faibles valeurs de J_{Heis} ($\approx 200-250 \text{ cm}^{-1}$) que nous avons calculées pour le cas de ces mutations S/O. *A contrario*, en conformation ouverte (cluster exposé au solvant), l'état fondamental sera l'état de spin $S=1/2$ (voir figure 6.56). Les études spectroscopiques détaillées qui ont été menées sur la protéine de type thiorédoxine issue de *Cp* (forme sauvage et mutée) ont donc révélé l'importance des changements locaux de conformations de la protéine, ceux-ci pouvant être induits par l'état rédox du cluster ou par des mutations de ses ligands.

Nous avons également pu constater que la proximité du cluster fer-soufre à la surface de la protéine n'était pas toujours suffisante pour assurer un grand effet de piégeage électronique via la solvation. Nous avons mis en évidence que l'axe Fe-Fe du cluster fer-soufre devait être orienté de manière perpendiculaire à la surface de la protéine afin de maximiser les effets de solvant (voir figure 6.54). Cette orientation particulière a permis d'expliquer certaines différences de comportement entre les agrégats de type plante et les clusters II des XO. De plus, la magnitude de ces effets de solvant sera fonction de la nature chimique des ligands de l'agrégat considéré, comme en attestent les résultats obtenus pour les clusters de type plante et celui issu de la mutation H64C (voir figures 6.48 et 6.51).

Finalement, pour l'agrégat $[2\text{Fe-2S}]$ de type Rieske à pH 14, tout comme pour le cluster II de XO (1FO4), nous avons obtenu de faibles ratios $\Delta E/B$ et de faibles valeurs de constantes d'échange J_{eff} , ces deux quantités présentant des valeurs intermédiaires à celles des clusters de type plante et à celles des agrégats issus de *Cp/Aa* (conformation fermée, $S=9/2$ au fondamental). Nous avons vu que les termes antisymétriques (combinaison des termes ADM, localisé et ADE, délocalisé) permettent le mélange des états de spin $S=1/2$ et $S=3/2$.

C'est ce mélange d'état qui conduit à une augmentation de 0,05 de la valeur moyenne g_{av} du cluster II de XO référencé 1FO4, augmentation modulée par le ratio $\Delta E/B$ comme on peut le constater lorsque l'on compare les valeurs associées aux clusters 1FO4 (II) et 1VLB (II) (voir tableau 6.24). Pour expliquer cette variation du rapport $\Delta E/B$, un premier élément de réponse est fourni par comparaison des structures cristallographiques de l'aldéhyde oxidoréductase de *Desulfovibrio gigas* (1VLB) et celle de la xanthine déhydrogénase du lait bovin (1FO4). Dans le cas de la XO référencée 1FO4, on constate la présence d'un domaine flavine qui se trouve être absent dans le cas du de la XO réfénrecée 1VLB. Ce domaine semble être à l'origine de réarrangements structuraux induisant une diminution du rapport $\Delta E/B$ du cluster 1FO4(II) justifiant ainsi l'augmentation de la contribution ferromagnétique de ce système et la diminution de la valeur de la constante d'échange associée.

Le dernier facteur qui a également été étudié est l'effet du réseau de liaisons hydrogènes qui environnent généralement les clusters $[2Fe-2S]$. Ces liaisons impliquent les atomes de soufre pontants et ligands et vont stabiliser les agrégats au sein des protéines. Elles vont aussi influencer leurs potentiels rédox. Pour le cas du système modèle mis en place (référence 1CZP, ligands SCH_3), il n'a pas constaté d'effet notable provenant de ce facteur ($\Delta E_H/B < 0,3$). Le réseau de liaisons hydrogènes influencera peu le terme $\Delta E/B$ car ce ratio rend compte de la localisation/délocalisation électronique impliquant les deux sites de fer.

La prise en compte de la compétition localisation/délocalisation électronique semble finalement être subtile et délicate à traiter d'un point de vue purement phénoménologique. Notre modèle visait à montrer de manière calculatoire certains des effets potentiellement impliqués dans cette compétition. Dans la dernière figure de cette section (6.57), nous avons représenté la corrélation finale que nous avons obtenue pour l'ensemble des systèmes considérés : celle-ci permet de relier les valeurs de constantes d'échange effectives J_{eff} avec les valeurs moyennes g_{av} associées.

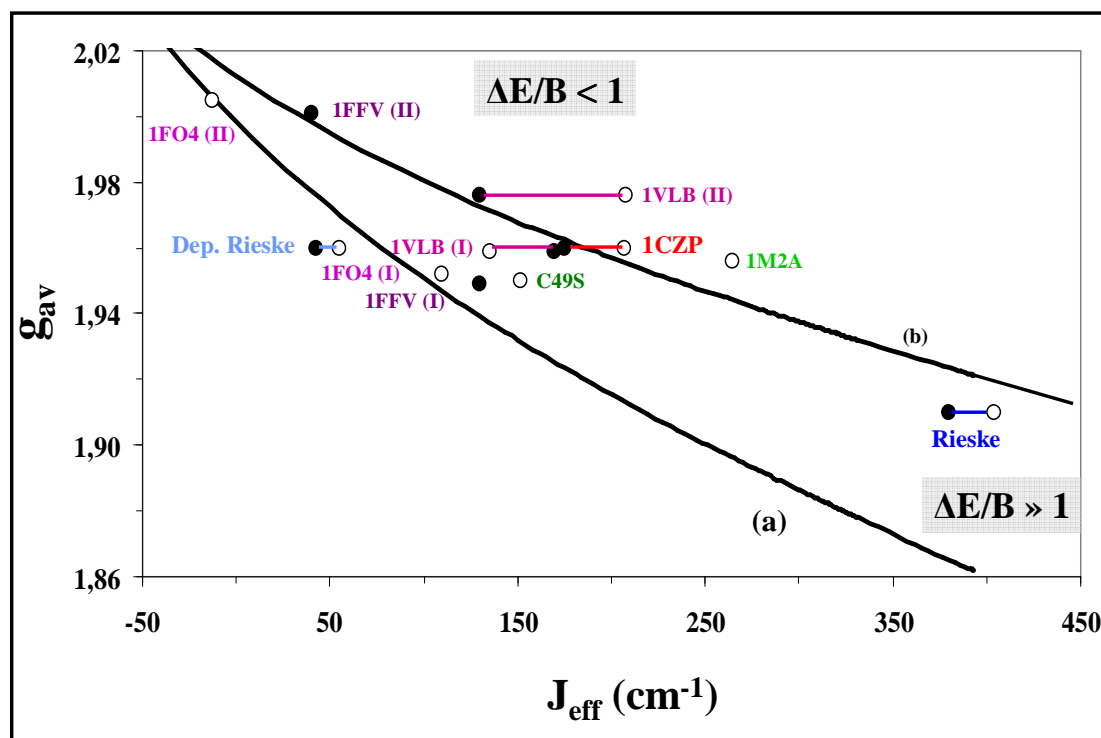


Figure 6.57 : Valeur moyenne g_{av} en fonction de la constante d'échange effective J_{eff}
 expérience : points noirs •; calculs : points blancs ○
 (a) $g^{BS} = 1,86$ et (b) $g^{BS} = 1,92$

En perspective à l'étude que nous avons menée, il serait envisageable d'utiliser des techniques de calculs plus fines telles que la mécanique quantique couplée à la mécanique classique (QMM) [196,197]. Cette méthode permettrait d'aller au-delà du modèle que nous avons mis en place et il serait possible de traiter le problème électronique via un modèle en trois couches. La première couche ferait appel à des calculs quantiques (QM) précis de la structure électronique des agrégats fer-soufre et de leurs environnements immédiats tels que les ligands et les proches acides aminés (précisément ceux qui sont impliqués dans le réseau de liaisons hydrogènes). La seconde couche serait celle qui englobe l'intégralité de la matrice protéique (distribution de charges et liaisons polarisables) permettant ainsi, dans ce modèle, d'inclure tout l'environnement électrostatique. La troisième et dernière couche serait composée par le solvant, de manière explicite (molécules d'eau attachées à la surface de la protéine) et de manière implicite (via un continuum diélectrique). C'est la modélisation de cette couche qui va s'avérer la plus critique, nous reviendrons sur ce point lors de la conclusion générale à ce travail de thèse.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé les quantités spectroscopiques pour estimer le degré de localisation électronique supplémentaire dû au solvant. Un traitement du même problème par une technique telle que la QMM pourrait permettre de faire le chemin inverse consistant à estimer tout d'abord le ratio $\Delta E_{\text{solv}}/B$ pour pouvoir, par la suite, prédire l'impact quantitatif de ce facteur sur les propriétés spectroscopiques.

Références bibliographiques

1. W. Lovenberg, "Iron-Sulfur Proteins, Vol.III : Storage and Metabolic Mechanisms" (W. Lovenberg, ed.). Academic press, New York - San Francisco - London, 1977.
2. W. Lovenberg, "Iron-Sulfur Proteins, Vol.II : Molecular Properties" (W. Lovenberg, ed.). Academic press, New York - London, 1973b.
3. W. Lovenberg, "Iron-Sulfur Proteins, Vol.I : Biological Principles" (W. Lovenberg, ed.). Academic press, New York - London, 1973a.
4. C. D. Stout, "Iron-Sulfur Proteins" (T. G. Spiro, ed.). Wiley Interscience, New York.
5. I. Bertini, S. Ciurli, et C. Luchinat, *Structure and Bonding* **83**, 1 (1995).
6. J. A. Cowan, "Inorganic Biochemistry: An Introduction." VCH New York, 1993.
7. R. H. Sands et W. R. Dunham, *Q. Rev. Biophys.* **7**, 443 (1975).
8. L. Noodleman, T. Lovell, T. Liu, F. Himmo, et R. A. Torres, *Current Opinion in Chemical Biology* **125**, 259 (2002).
9. J. M. Mouesca et B. Lamotte, *Coord. Chem. Rev.* **178-180**, 1573 (1998).
10. S. Ciurli et F. Musiani, *Photosynth. Res.* **85**, 115 (2005).
11. H. M. Holden, B. L. Jacobson, J. K. Hurley, G. Tollin, B. H. Oh, L. Skjeldal, Y. K. Chae, H. Cheng, B. Xia, et J. L. Markley, *J. Bioenerg. Biomembr.* **26**, 67 (1994).
12. M. C. W. Evans, "Iron-sulfur proteins" (T. G. Spiro, ed.), p. 249. Wiley Interscience, New York, 1982.
13. W. Y. Lee, D. C. Brune, R. LoBrutto, et R. E. I. Blankenship, *Arch. Biochem. Biophys.* **318**, 80 (1995).
14. T. Min, C. E. Ergenekan, M. K. Eidsness, T. Ichiye, et C. Kang, *Protein Sci.* **10** 613 (2001).
15. J. J. van Beeumen, G. van Driessche, M. Y. Liu, et J. LeGall, *J. Biol. Chem.* **266**, 20645 (1991).

16. M. Archer, R. Huber, P. Tavares, I. Moura, J. J. G. Moura, M. A. Carrondo, L. C. Sieker, J. LeGall, et M. J. Romão, *J. Mol. Biol.* **251**, 690 (1995).
17. I. Moura, P. Tavares, J. J. G. Moura, N. Ravi, B. H. Huynh, M. Y. Liu, et J. LeGall, *J. Biol. Chem.* **265**, 21596 (1990).
18. J. J. Müller, A. Müller, M. Rottmann, R. Bernhardt, et U. Heinemann, *J. Mol. Biol.* **294**, 501 (1999).
19. Y. Kakuta, T. Horio, Y. Takahashi, et K. Fukuyama, *Biochemistry* **40**, 11007 (2001).
20. W. R. Rypniewski, D. R. Breiter, M. M. Benning, G. Wesenberg, B. H. Oh, Markley, J.L., I. Rayment, et H. M. Holden, *Biochemistry* **30**, 4126 (1991).
21. M. Hirasawa, K. T. Chang, et D. B. Knaff, *Arch. Biochem. Biophys.* **276** (1991).
22. L. S. Privalle, C. T. Privalle, N. J. Leonardy, et H. Kamin, *J. Biol. Chem.* **260**, 14344 (1995).
23. R. J. Krueger et L. M. Siegel, *Biochemistry* **21**, 2892 (1982).
24. R. Morales, M.-H. Chron, G. Hudry-Clergeon, Y. Pétilot, S. Norager, M. Medina, et M. Frey, *Biochemistry* **38**, 15764 (1999).
25. I. Hanukoglu, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* **43**, 779 (1992).
26. V. M. Coghlan et L. E. Vickery, *J. Biol. Chem.* **267**, 8932 (1992).
27. J. A. Peterson, J. Y. Lu, Geisselsoder, G. J., C. S., C., F. Witney, et M. C. Lorence, *J. Biol. Chem.* **267**, 14193 (1992).
28. T. C. Pochapsky, X. M. Ye, G. Ratnaswamy, et T. A. Lyons, *Biochemistry* **33**, 6424 (1994).
29. I. F. Sevrioukova, *J. Mol. Biol.* **347**, 607 (2005).
30. J. Meyer, M. J. Bruschi, J. J. Bonicel, et G. E. Bovier-Lapierre, *Biochemistry* **25**, 6054 (1986).
31. J. Meyer, *Trends. Ecol. Evol.* **3**, 222 (1988).
32. A. P. Yeh, X. L. Ambroggio, S. L. A. Andrade, O. Einsle, C. Chatelet, J. Meyer, et D. C. Rees, *J. B. C.* **277**, 34499 (2002).
33. J. Nordberg et E. Arnér, *Free. Radic. Biol. Med.* **31**, 1287 (2001).
34. A. Holmgren, *J. Biol. Chem.* **264**, 13963 (1989).
35. J. Meyer, *FEBS Letters* **509**, 1 (2001).
36. C. Kisker, H. Schindelin, et D. C. Rees, *Annu. Rev. Biochem.* **66**, 233 (1997).
37. R. Hille, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1**, 397 (1996a).
38. M. J. Romão, M. Archer, I. Moura, J. J. G. Moura, J. LeGall, R. Engh, M. Schneider, P. Hof, et R. Huber, *Science* **270**, 1170 (1995).
39. R. Hille, *Chem. Rev.* **96**, 2757 (1996b).
40. T. A. Link, *Adv. Inorg. Chem.* **47**, 83 (1999).
41. P. J. Ellis, T. Conrads, R. Hille, et P. Kuhn, *Structure* **9**, 125 (2001).
42. J. S. Rieske, D. H. MacLennan, et R. Coleman, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **15**, 338 (1964).
43. D. Schneider et C. L. Schmidt, *Biochim. Biophys. Acta.* **1710**, 1 (2005).
44. L. M. Hunsicker-Wang, A. Heine, Y. Chen, E. P. Luna, T. Todaro, Y. M. Zhang, P. A. Williams, D. E. McRee, J. Hirst, D. Stout, et J. A. Fee, *Biochemistry* **42**, 7303 (2003).
45. S. Iwata, M. Saynovits, T. A. Link, et H. Michel, *Structure* **5**, 567 (1996).
46. H. Bönish, C. L. Schmidt, G. Schäfer, et R. Ladenstein, *J. Mol. Biol.* **319**, 791 (2002).
47. C. L. Schmidt et A. Shaw, *J. Bioenerg. Biomembr.* **33**, 9 (2001).
48. T. A. Link, O. M. Hatzfeld, P. Unalkat, J. K. Shergill, R. Cammack, et J. R. Mason, *Biochemistry* **35**, 7546 (1996).
49. E. Carredano, A. Karlsson, B. Kauppi, D. Choudhury, R. E. Parales, J. V. Parales, K. Lee, D. T. Gibson, H. Eklund, et S. Ramaswamy, *J.Mol.Biol.* **296**, 701 (2000).

50. D. L. Gatti, G. Tarr, J. A. Fee, et S. H. Ackerman, *J. Bioenreg. Biomembr.* **30**, 223 (1998).
51. J. A. Ibers et R. H. Holm, *Science* **209**, 223 (1980).
52. H. Beinert et M. C. Kennedy, *Eur. J. Biochem.* **186**, 5 (1989).
53. E. C. Theil, *BioFactors* **4**, 87 (1993).
54. D. J. Haile, T. A. Rouault, J. B. Harford, M. C. Kennedy, G. A. Blondin, H. Beinert, et R. D. Klausner, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **89**, 11735 (1992).
55. B. K. Burgess et D. L. Lowe, *Chem. Rev.* **96**, 2983 (1996).
56. J. W. Peters, M. H. Stowell, S. M. Soltis, M. G. Finnegan, M. K. Johnson, et D. C. Rees, *Biochemistry* **36**, 1181 (1997).
57. M. Frey, *Chem. Bio. Chem.* **3**, 153 (2002).
58. J. W. Peters, W. N. Lanzilotta, B. J. Lemon, et L. C. Seefeldt, *Science* **282**, 1853 (1998).
59. A. Volbeda, M. H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, et J. C. FontecillaCamps, *Nature* **373**, 580 (1995).
60. B. R. Crane et E. D. Getzoff, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **6**, 744 (1996).
61. H. Beinert, R. H. Holm, et E. Münck, *Science* **277**, 653 (1997).
62. K. S. Hagen et R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **23**, 418 (1984).
63. J. G. Reynolds et R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **19**, 3257 (1980).
64. W. O. Gillum, R. B. Frankel, S. Foner, et R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **15**, 1095 (1976).
65. J. J. Mayerle, S. E. Denmark, B. V. DePamphilis, J. A. Ibers, et R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1032 (1975).
66. J. J. Mayerle, R. B. Frankel, R. H. Holm, J. A. Ibers, W. D. Phillips, et J. F. Weiher, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **70**, 2429 (1973).
67. R. H. Holm et P. Venkateswara Rao, *Chem. Rev.* **104** (2004).
68. L. C. Sieker, E. Adman, et L. H. Jensen, *Nature* **235**, 40 (1972).
69. K. S. Hagen, A. D. Watson, et R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3905 (1983).
70. R. H. Holm, "Comprehensive Coordination Chemistry" (L. J. Que et W. A. Tolman, eds.), Vol. 8. Elsevier, New York, 2003.
71. S. Han, R. S. Czernuszewicz, et T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **25**, 2276 (1986).
72. R. E. Coffman et B. W. Stavens, *Biochim. Biophys. Res. Commun.* **41**, 163 (1970).
73. P. Bertrand et J.-P. Gayda, *Biochim. Biophys. Acta* **579**, 107 (1979).
74. B. Guigliarelli et P. Bertrand, *Adv. Inorg. Chem.* **47**, 421–497 (1999).
75. P. Bertrand, B. Guigliarelli, J.-P. Gayda, P. Beardwood, et J. F. Gibson, *Biochim. Biophys. Acta* **831**, 261 (1985).
76. H. Twilfer, F. H. Bernhardt, et K. Gersonde, *Eur. J. Biochem.* **119**, 595–602 (1981).
77. P. J. Geary, F. Saboowalla, D. Patil, et R. Cammack, *Biochem. J.* **217**, 667–673 (1984).
78. F. H. Bernhardt, E. Heymann, et P. S. Traylor, *Eur. J. Biochem.* **92** (1978).
79. K. Sauber, C. Frohner, G. Rosenberg, J. Eberspacher, et F. Lingens, *Eur. J. Biochem.* **74**, 89 (1977).
80. B. L. Trumpower, C. A. Edwards, et T. Ohnishi, *J. Biol. Chem.* **255**, 7487 (1980).
81. S. de Vries, S. P. J. Albracht, et F. I. Leeuwerik, *Biochim. Biophys. Acta* **546**, 316 (1979).
82. J. N. Siedow, S. Power, F. F. de la Rosa, et G. Palmer, *J. Biol. Chem.* **263**, 2392 (1978).
83. R. Malkin et A. J. Bearden, *Biochim. Biophys. Acta* **505** (1978).
84. R. Malkin et A. J. Bearden, *Biochim. Biophys. Acta* **505** (1978).
85. R. K. Mascharak, R. B. Frankel, G. C. Papaefthymiou, et R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6110 (1981).

-
86. P. Beardwood et J. F. Gibson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 737 (1983).
 87. P. Beardwood et J. F. Gibson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2**, 102 (1985).
 88. P. Beardwood, J. F. Gibson, C. E. Johnson, et J. D. Rush, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2015 (1982)
 89. P. Beardwood et J. F. Gibson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 490 (1986).
 90. P. Bertrand et J.-P. Gayda, *Biochim. Biophys. Acta* **954**, 347 (1988).
 91. S. Gambarelli et J. M. Mouesca, *Inorg. Chem.* **43**, 1441 (2004).
 92. L. Noodleman et E. J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2316 (1984).
 93. V. V. Vrajmasu, E. L. Bominar, J. Meyer, et E. Münck, *Inorg. Chem.* **41**, 6358 (2002).
 94. C. J. Carrell, H. Zhang, W. A. Cramer, et J. L. Smith, *Structure* **5**, 1613 (1997).
 95. L. Huang, D. Cobessi, A. R. Crofts, et E. A. Berry, *J. Mol. Biol.* **351**, 573 (2005).
 96. C. Hunte, J. Koepke, C. Lange, T. Rossmanith, et T. Michel, *Structure* **8**, 669 (2000).
 97. C. Lange, J. H. Nett, B. L. Trumpower, et C. Hunte, *Embo J.* **20**, 6591 (2001).
 98. A. Karlsson, J. V. Parales, R. E. Parales, D. T. Gibson, H. Eklund, et S. Ramaswamy, *Science* **299**, 1039 (2003).
 99. L. A. Moe, C. A. Bingman, G. E. Wesenberg, G. N. Philipps, et B. G. Fox, *Acta. Crystallogr. SectD* **62**, 476 (2006).
 100. C. L. Colbert, M. M.-J. Couture, L. D. Eltis, et J. T. Bolin, *Structure* **8**, 1267 (2000).
 101. B. Kauppi, K. Lee, E. Carredano, R. E. Parales, D. T. Gibson, H. Eklund, et S. Ramaswamy, *Structure* **6**, 571 (1998).
 102. R. D. Britt, K. Sauer, P. M. Klein, D. B. Knaff, A. Kriauciunas, C.-A. Yu, et L. Yu, *Biochemistry* **30**, 1892 (1991).
 103. R. J. Gurbriel, C. J. Batie, M. Sivaraja, A. E. True, J. A. Fee, B. M. Hoffman, et D. P. Ballou, *Biochemistry* **28**, 4861 (1989).
 104. J. R. Mason et R. Cammack, *Annu. Rev. Microbiol.* **46**, 277 (1992).
 105. W. Heisenberg, *Z. Physik* **49**, 619 (1928).
 106. W. Heisenberg, *Z. Physik* **38**, 411 (1926).
 107. P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. A* **123**, 714 (1929).
 108. J. H. Van Vleck, "The Theory of Electronic and Magnetic Susceptibilities". Oxford University, London 1932.
 109. L. Noodleman, J. G. Norman, J. H. J. Osborne, A. Aizman, et D. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3418 (1985).
 110. L. Noodleman et E. J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2316 (1984).
 111. C. Zeener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
 112. P. W. Anderson et H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
 113. G. C. Papaefthymiou, J. J. Girerd, J. J. G. Moura, I. Moura, et E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4703 (1987).
 114. E. Münck, G. C. Papaefthymiou, K. K. Surerus, J. J. Girerd, et L. Que, *Metal Clusters in Proteins, Editor.ACS Symposium Series 372, Washington* **109**, 4703 (1988).
 115. B. R. Crouse, J. Meyer, et M. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9612 (1995).
 116. C. Achim, M. P. Golinelli, E. L. Bominaar, J. Meyer, et E. Munck, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8168 (1996).
 117. C. Achim, E. L. Bominaar, J. Meyer, J. Peterson, et E. Munck, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3704 (1999).
 118. L. Noodleman, D. A. Case, B. Lamotte, et J.-M. Mouesca, *J. B. I. C.* **1**, 177 (1996).
 119. X.-Q. Ding, E. Bill, A. X. Trautwein, et H. Winkler, *J. Chem. Phys.* **99**, 6421 (1993).
 120. G. Blondin et J.-J. Girerd, *Chem.Rev.* **90**, 1359 (1990).
 121. S. B. Piepho, E. R. Krausz, et P. N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2996 (1978).
 122. S. B. Piepho, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6319 (1988).
 123. J. J. Girerd, *J. Chem. Phys.* **79**, 1766 (1983).

-
124. E. L. Bominaar, S. A. Borshch, et J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5362 (1994).
 125. S. B. Piepho, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4197 (1990).
 126. M. B. Robin et P. Day, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.* **10**, 247 (1967).
 127. S. A. Borshch, E. L. Bominaar, G. Blondin, et J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 5155 (1993).
 128. D. R. Gamelin, E. L. Bominaar, M. L. Kirk, K. Wieghardt, et E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8085 (1996).
 129. M. Higashi et S. Kato, *J. Phys. Chem.* **109**, 9867 (2005).
 130. P. Beardwood et J. F. Gibson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 737 (1983).
 131. P. Bertrand, J.-P. Gayda, J. A. Fee, D. Kuila, et R. Cammack, *Biochim. Biophys. Acta* **916**, 24 (1987).
 132. S. G. Lloyd, R. Franco, J. J. G. Moura, I. Moura, G. C. Ferreira, et B. H. Huynh, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 9892 (1996).
 133. J. J. Borrás-Almenar, E. Corronado, S. M. Ostrovsky, A. V. Palii, et B. S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* **240**, 149 (1999).
 134. L. Noodleman, D. A. Case, et A. Aizman, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1001 (1988).
 135. J. G. Norman, P. B. J. Ryan, et L. Noodleman, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4279 (1980).
 136. E. Ruiz, S. Alvarez, J. Cano, et V. Polo, *J. Chem. Phys.* **123**, 164110 (2005).
 137. E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, et P. Alemany, *J. Comp. Chem.* **20**, 1391 (1999).
 138. S. Sinnecker, F. Neese, L. Noodleman, et W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 2613 (2004).
 139. A. X. Trautwein, E. Bill, E. L. Bominaar, et H. Winkler, *Structure and Bonding* **78**, 1 (1991).
 140. L. Lepape, B. Lamotte, J.-M. Mouesca, et G. Rius, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9757 (1997).
 141. W. R. Hagen, "Cytochrome systems. Molecular biology and bioenergetics" (S. Papa, B. Chance, et L. Ernster, eds.), p. 459. Plenum Press, New York, 1987.
 142. B. Guigliarelli et P. Bertrand, *Adv. Inorg. Chem.* **47**, 421–497 (1999).
 143. M. Crozet, M. Chaussade, M. Bardet, L. Emsley, B. Lamotte, et M. J.-M., *J. Phys. Chem. A* **104**, 9990 (2000).
 144. S. Ciurli, M. A. Cremonini, P. Kofod, et C. Luchinat, *Eur. J. Biochem.* **236**, 405 (1996).
 145. H. Cheng et J. L. Markley, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **24**, 209 (1995).
 146. I. Bertini, F. Capozzi, C. Luchinat, et M. Piccioli, *Eur. J. Biochem.* **212**, 69 (1993).
 147. J.-M. Mouesca, G. Rius, et B. Lamotte, "Mixed Valency Systems : Applications in Chemistry, Physics and Biology" (K. Presides, ed.), p. 431. Academic Publishers, 1991.
 148. F. Moriaud, S. Gambarelli, B. Lamotte, et J.-M. Mouesca, *J. Phys. Chem. B* **105**, 9631 (2001).
 149. L. Lepape, B. Lamotte, J.-M. Mouesca, et G. Rius, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9771 (1997).
 150. B. M. Hoffman, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100**, 3575 (2003).
 151. V. Schünemann et H. Winkler, *Structures and Dynamics of Biomolecules studied by Mössbauer Spectroscopy, Rep. Prog. Phys.* **63**, 263 (2000).
 152. H. Beinert, R. H. Holm, et E. Münck, *Science* **277**, 653 (1997).
 153. A. Kounosu, Z. Li, N. J. S. Cospér, J. E., R. A. Scott, T. Imai, A. Urushiyama, et T. Iwasaki, *J. Biol. Chem.* **279**, 12519 (2004).
 154. J. K. Hurley, A. M. Weber-Main, A. E. Hodges, M. T. Stankovich, M. M. Benning, H. M. Holden, H. Cheng, B. Xia, J. L. Markley, C. Genzor, C. Gomez-Moreno, R. Hafezi, et G. Tollin, *Biochemistry* **36**, 15109 (1997).

155. H. Cheng, B. Xia, G. H. Reed, et J. L. Markley, *Biochemistry* **33**, 3155 (1994).
156. J. Meyer, J. Fujinaga, J. Gaillard, et M. Lutz, *Biochemistry* **33**, 13642 (1994).
157. J. Fijinaga, J. Gaillard, et J. Meyer, *Biochem. Biophys. Research. Comm.* **194**, 104 (1993).
158. F. Tiago de Oliveira, E. L. Bominaar, J. Hirst, F. J.A., et E. Munck, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5338 (2004).
159. A. Bencini et D. Gatteschi, "EPR of Exchange Coupled Systems ". Springer Verlag, Berlin, 1990.
160. P. Bertrand, J.-P. Gayda, J. A. Fee, D. Kuila, et R. Cammack, *Biochim. Biophys. Acta* **916**, 24 (1987).
161. E. J. Leggate, E. Bill, T. Essigke, G. M. Ullmann, et J. Hirst, *Proc. Natl. Acad. Sci* **101**, 10913 (2004).
162. J. C. Salerno, T. Ohnishi, H. Blum, et J. S. Leigh, *Biochim. Biophys. Acta* **494**, 191 (1977).
163. J. Caldeira, V. Belle, M. Asso, B. Guigliarelli, I. Moura, J. G. J. Moura, et P. Bertrand, *Biochemistry* **39**, 2700 (2000).
164. L. Noodleman, *J. Phys. Chem.* **74**, 5737 (1981).
165. L. Noodleman et E. R. Davidson, *Chem. Phys.* **109**, 131 (1986).
166. L. Noodleman et J. G. Norman, *J. Chem. Phys.* **70**, 4903 (1979).
167. E. J. Baerends, D. E. Ellis, et P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973).
168. E. J. Baerends et P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 52 (1973).
169. E. J. Baerends et P. Ros, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **12**, 169 (1978).
170. F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, et W. Ravenek, *Inorg. Chem.* **29**, 350 (1990).
171. G. teVelde et E. J. Baerends, *J. Comp. Phys.* **99**, 84 (1992).
172. T. Ziegler, *Chem. Rev.* **91**, 651 (1991).
173. G. S. Painter, *J. Phys. Chem.* **90**, 5530 (1986).
174. S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
175. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
176. J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
177. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
178. C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
179. C. Enroth, B. T. Eger, K. Okamoto, T. Nishino, T. Nishino, et E. F. Pai, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **97**, 10723 (2000).
180. C. Jinhua et C. Changneng, *J. Struct. Chem.* **7**, 43 (1988).
181. P. J. Stephens, D. R. Jollie, et A. Warshel, *Chem. Rev.* **96**, 2491 (1996).
182. J. M. Mouesca et B. Lamotte, *Coord. Chem. Rev.* **178-180**, 1573 (1998).
183. J.-M. Mouesca, J. L. Chen, L. Noodleman, D. Bashford, et D. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 11898 (1994).
184. R. A. Torres, T. Lovell, L. Noodleman, et D. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1923 (2003).
185. L. Noodleman et W.-G. Han, *J. Biol. Inorg. Chem.* **11**, 674 (2006).
186. B. L. J. Godber, G. Schwarz, R. R. Mendel, D. J. Lowe, R. C. Bray, R. Eisenthal, et R. Harrison, *Biochem. J.* **388**, 501 (2005).
187. T. Moriya, in "Weak Ferromagnetism, Magnetism Vol 1", Vol. 120, p. 91. Academic Press, London, 1963.
188. T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
189. I. Dzyaloscinsky, *J. Phys.Chem.Solids* **4**, 241 (1958).
190. M. I. Belinsky, *Chem. Phys.* **288**, 137 (2003).
191. M. I. Belinsky, *Chem. Phys.* **308**, 27 (2005).
192. M. I. Belinsky, *Chem. Phys.* **325**, 326 (2006).

- 193. M. I. Belinsky, *Chem. Phys.* **325**, 313 (2006).
- 194. M. I. Belinsky, *Inorg. Chem.* **45**, 9096 (2006).
- 195. B. Guigliarelli, P. Bertrand, et J.-P. Gayda, *J. Chem. Phys.* **85**, 1689 (1986).
- 196. S. Sinnecker et F. Neese, *J. Comput. Chem.* **27**, 1463 (2006).
- 197. L. Noodleman, T. Lovell, W. G. Han, J. Li, et F. Himo, *Chem. Rev.* **104**, 459 (2004).

Annexe 2 : Modèle explicite de calcul du tenseur \tilde{g}

Cette nouvelle section sera consacrée à la présentation des développements annexes que nous avons réalisés pour le calcul du tenseur \tilde{g} dans les systèmes [2Fe-2S]. Nous allons ici introduire un nouveau modèle, dit "explicite", permettant d'évaluer la quantité physique précitée. Nous montrerons qu'il est possible, grâce à quelques approximations, de restreindre ce modèle à celui faisant appel à la méthode des perturbations poussée aux développements de second ordre.

Pour commencer, dans une approche d'orbitales moléculaires (OM), nous allons décrire l'état fondamental et un des états excités du système fer-soufre étudié à l'aide de deux OM : la première est supposée être occupée électroniquement et la seconde est vacante. En l'absence d'une quelconque symétrie moléculaire, nous définissons celles-ci comme des combinaisons linéaires d'orbitales d telles que :

$$\begin{cases} \Psi_n = \alpha_n.dz^2 + \beta_n.dx^2 - y^2 + \gamma_n.dxy + \delta_n.dxz + \varepsilon_n.dyz \\ \Psi_o = \alpha_o.dz^2 + \beta_o.dx^2 - y^2 + \gamma_o.dxy + \delta_o.dxz + \varepsilon_o.dyz \end{cases} \quad (1)$$

Les orbitales d réelles peuvent être transformées en orbitales atomiques $|m_l\rangle$ qui varient angulairement et sont fonctions propres de l'opérateur \hat{L}_z . La matrice de passage est alors la suivante :

$$\begin{vmatrix} dz^2 & dx^2 - y^2 & dxy & dxz & dyz \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \end{vmatrix} \quad (2)$$

A partir des deux OM de l'équation 6.1 et de la matrice de passage 6.2, nous pouvons alors écrire, sur la base des kets de spin $(|\alpha\rangle, |\beta\rangle)$, quatre spin-orbitales ($\Psi_0^\alpha, \Psi_0^\beta, \Psi_n^\alpha$ et Ψ_n^β) :

$$\begin{matrix} |\alpha\rangle \\ |\beta\rangle \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \left(\begin{array}{c} \frac{\beta_o - i\gamma_o}{\sqrt{2}} |2\rangle \\ \frac{i\varepsilon_o - \delta_o}{\sqrt{2}} |1\rangle \\ \alpha_o |0\rangle \\ \frac{i\varepsilon_o + \delta_o}{\sqrt{2}} |-1\rangle \\ \frac{\beta_o + i\gamma_o}{\sqrt{2}} |-2\rangle \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \frac{\beta_o - i\gamma_o}{\sqrt{2}} |2\rangle \\ \frac{i\varepsilon_o - \delta_o}{\sqrt{2}} |1\rangle \\ \alpha_o |0\rangle \\ \frac{i\varepsilon_o + \delta_o}{\sqrt{2}} |-1\rangle \\ \frac{\beta_o + i\gamma_o}{\sqrt{2}} |-2\rangle \end{array} \right) & \left(\begin{array}{c} \frac{\beta_n - i\gamma_n}{\sqrt{2}} |2\rangle \\ \frac{i\varepsilon_n - \delta_n}{\sqrt{2}} |1\rangle \\ \alpha_o |0\rangle \\ \frac{i\varepsilon_n + \delta_n}{\sqrt{2}} |-1\rangle \\ \frac{\beta_n + i\gamma_n}{\sqrt{2}} |-2\rangle \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \frac{\beta_n - i\gamma_n}{\sqrt{2}} |2\rangle \\ \frac{i\varepsilon_n - \delta_n}{\sqrt{2}} |1\rangle \\ \alpha_o |0\rangle \\ \frac{i\varepsilon_n + \delta_n}{\sqrt{2}} |-1\rangle \\ \frac{\beta_n + i\gamma_n}{\sqrt{2}} |-2\rangle \end{array} \right) \end{matrix} \right. \quad (3)$$

Ψ_0^α
 Ψ_0^β
 Ψ_n^α
 Ψ_n^β

Nous allons ensuite appliquer le terme de couplage spin-orbite H_{SO} sur ces spin-orbitales sachant que ce terme s'écrit :

$$H_{SO} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} = \lambda \left[\hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2} (\hat{L}^+ \hat{S}^- + \hat{L}^- \hat{S}^+) \right] \quad (4)$$

Et que les différents opérateurs introduits ci-dessus peuvent agir sur les différentes orbitales atomiques $|m_l\rangle$ comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{L}^+ |2\rangle = 0 \\ \hat{L}^+ |1\rangle = 2|2\rangle \\ \hat{L}^+ |0\rangle = \sqrt{6}|1\rangle \\ \hat{L}^+ |-1\rangle = \sqrt{6}|0\rangle \\ \hat{L}^+ |-2\rangle = 2|-1\rangle \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \hat{L}^- |2\rangle = 2|1\rangle \\ \hat{L}^- |1\rangle = \sqrt{6}|0\rangle \\ \hat{L}^- |0\rangle = \sqrt{6}|-1\rangle \\ \hat{L}^- |-1\rangle = 2|2\rangle \\ \hat{L}^- |-2\rangle = 0 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \hat{L}_z |2\rangle = 2|2\rangle \\ \hat{L}_z |1\rangle = |1\rangle \\ \hat{L}_z |0\rangle = 0 \\ \hat{L}_z |-1\rangle = -|1\rangle \\ \hat{L}_z |-2\rangle = (-2)|-2\rangle \end{array} \right\} \quad (5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{S}^+ |\alpha\rangle = 0 \\ \hat{S}^+ |\beta\rangle = |\alpha\rangle \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \hat{S}^- |\alpha\rangle = |\beta\rangle \\ \hat{S}^- |\beta\rangle = 0 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \hat{S}_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle \\ \hat{S}_z |\beta\rangle = \left(-\frac{1}{2}\right) |\beta\rangle \end{array} \right\}$$

A partir de l'ensemble de ces relations, nous pouvons alors exprimer la matrice de spin-orbite sur la base des spin-orbitales $(\Psi_o^{\alpha\beta}, \Psi_n^{\alpha\beta})$ comme suit :

$$\begin{array}{ccccc} \hat{L} \cdot \hat{S} & \Psi_o^\alpha & \Psi_o^\beta & \Psi_n^\alpha & \Psi_n^\beta \\ \Psi_o^{\alpha*} & E_o & 0 & -i.c & -a + i.b \\ \Psi_o^{\beta*} & 0 & E_o & a + i.b & i.c \\ \Psi_n^{\alpha*} & i.c & a - i.b & E_n & 0 \\ \Psi_n^{\beta*} & -a - i.b & -i.c & 0 & E_n \end{array} \quad (6)$$

Nous obtenons une matrice (4×4) au sein de laquelle les termes E_o et E_n sont les énergies des orbitales moléculaires de départ tandis que les termes a, b et c ont les expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \frac{1}{2} (-\beta_0 \delta_n - \gamma_0 \epsilon_n + \delta_0 \beta_n + \epsilon_0 \gamma_n) + \frac{\sqrt{3}}{2} (\alpha_0 \delta_n - \delta_0 \alpha_n) \\ b = \frac{1}{2} (\beta_0 \epsilon_n - \gamma_0 \delta_n + \delta_0 \gamma_n - \epsilon_0 \beta_n) + \frac{\sqrt{3}}{2} (\alpha_0 \epsilon_n - \epsilon_0 \alpha_n) \\ c = \beta_0 \gamma_n - \gamma_0 \beta_n + \frac{1}{2} (\delta_0 \epsilon_n - \epsilon_0 \delta_n) \end{array} \right. \quad (7)$$

Dans le cas d'un ensemble de N orbitales moléculaires vacantes représentant les états excités du système fer-soufre étudié, nous aurons à diagonaliser une matrice de type $2(N+1) \times 2(N+1)$. L'obtention des vecteurs propres issus de cette opération donnera accès au doublet de Kramers décrivant l'état fondamental de plus basse énergie du cluster [2Fe-2S]. L'étape suivante consistera alors à construire la matrice résultant de l'application sur ce même doublet du terme de Zeeman électronique $k\vec{L} + g_e \vec{S}$ selon les directions x, y et z. La diagonalisation de cette nouvelle matrice permettra alors d'accéder au tenseur \tilde{g} total de l'agrégat considéré.

La mise en œuvre pratique de l'ensemble des opérations mathématiques que nous avons présentées jusqu'à présent a fait appel à un programme informatique écrit en langage Fortran. Nous avons ensuite adopté cette démarche pour le calcul du tenseur \tilde{g} dans les systèmes fer-soufre de type Rieske dans le but de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux utilisant la méthode des perturbations poussée aux développements de second ordre (voir équation 6.5). La principale différence entre les deux méthodes précitées vient de la prise en compte des termes supérieurs à l'ordre deux. En effet, notre modèle de calcul "explicite" tient compte à la fois compte des termes d'ordre deux correspondant aux éléments diagonaux de la matrice de spin-orbite (équation 6) mais aussi des termes d'ordre supérieur correspondant aux éléments hors diagonale de cette matrice.

Pour ce faire, nous avons donc utilisé la méthode DFT pure associée au potentiel d'échange-corrélation BP86 et nous avons convergé la structure électronique d'un modèle de cluster [2Fe-2S] ((le système (SMe)₂[Fe₂S₂](Imid)₂) étudié à l'état réduit et issu de données de structure cristallographique, fichier PDB : 1JM1, résolution : 1.1 Å). Nous avons ensuite effectué le calcul des principales transitions optiques de ce système à l'aide de la méthode de l'état de transition de Slater et nous avons corrigé les énergies ainsi obtenues d'un facteur 50% (voir la section VI.2.2.iv). Nous avons ainsi obtenu une valeur moyenne de tenseur \tilde{g} de 1,91, valeur analogue à celle qui est issue d'un calcul utilisant la méthode des perturbations au second ordre. Ceci montre donc que le modèle "explicite" que nous avons mis en place est cohérent et cela nous permet également de montrer que ce sont les termes de second ordre qui vont principalement contribuer au tenseur \tilde{g} des systèmes fer-soufre de type Rieske, les termes d'ordre de supérieur étant négligeables.

Nous allons maintenant nous intéresser à montrer qu'il est possible, grâce à quelques approximations, de ramener le modèle "explicite" de calcul du tenseur \tilde{g} à une simple méthodologie de calcul perturbatif au second ordre. Cette démarche va nous permettre de justifier les expressions que nous avons introduites au sein de la section VI.2.2.iii (voir les équations 6.7 et 6.8) et nous pourrions alors établir un lien direct entre ces expressions et celles développées par Bertrand *et al.* [75] pour la rationalisation des variations de composantes de tenseur \tilde{g} des clusters [2Fe-2S] de type Rieske.

Définissons tout d'abord l'ensemble des états orbitaux nécessaires à l'étude de la structure électronique du système précité. Pour ce faire, nous allons décrire l'état fondamental et quatre états excités de l'ion ferreux à l'aide d'un ensemble de cinq orbitales moléculaires à caractère métallique telles que :

$$\begin{cases} \psi_4 = \alpha_4.dz^2 + \beta_4.dx^2 - y^2 \\ \psi_3 = \varepsilon_3.dyz \\ \psi_2 = \delta_2.dxz \\ \psi_1 = \gamma_1.dxy \\ \psi_0 = \alpha_0.dz^2 + \beta_0.dx^2 - y^2 \end{cases} \quad (8)$$

L'ensemble des orbitales moléculaires définies ci-dessus présuppose que seules ψ_1, ψ_2 et ψ_3 vont contribuer au tenseur \tilde{g} du système étudié car elles admettent des éléments de matrice $\langle 0|L_i|n \rangle$ non-nuls avec l'orbitale moléculaire ψ_0 . De plus, ψ_1, ψ_2 et ψ_3 sont définies de sorte que leur composition en orbitale $|dxy\rangle, |dyz\rangle$ et $|dxz\rangle$ est pure et majoritaire ce qui présuppose donc que chacune de ces orbitales moléculaires va principalement contribuer à l'une des trois composante de tenseur \tilde{g} de l'ion ferreux.

Considérons maintenant les jeux d'orbitales moléculaires $(\psi_0, \psi_1); (\psi_0, \psi_2); (\psi_0, \psi_3)$. A l'aide de la matrice issue de l'équation 6, évaluons l'effet du terme de couplage spin-orbite H_{SO} sur chacun de ces ensembles :

- Pour le jeu d'orbitales moléculaires (ψ_0, ψ_1) associé à la composante g_z de l'ion ferreux, nous serons dans le cas suivant :

$$\begin{cases} a = 0 \\ b = 0 \\ c = \beta_0 \gamma_1 \end{cases} \quad (9)$$

- Pour le jeu d'orbitales moléculaires (ψ_0, ψ_2) associé à la composante g_y de l'ion ferreux, nous serons dans le cas suivant :

$$\begin{cases} a = \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_0 \delta_2 - \frac{1}{2} \beta_0 \delta_2 \\ b = 0 \\ c = 0 \end{cases} \quad (10)$$

- Pour le jeu d'orbitales moléculaires (ψ_0, ψ_3) associé à la composante g_x de l'ion ferreux, nous serons dans le cas suivant :

$$\begin{cases} a = 0 \\ b = \frac{1}{2} \beta_0 \varepsilon_3 + \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_0 \varepsilon_3 \\ c = 0 \end{cases} \quad (11)$$

De manière arbitraire, nous avons choisi de traiter dans son intégralité le second cas de figure (le jeu (ψ_0, ψ_2)) : nous allons donc présenter le détail des calculs permettant d'accéder à la composante de tenseur \tilde{g} qui résulte de l'interaction de ces deux orbitales moléculaires.

La première étape consiste ainsi à définir les spin-orbitales $(\Psi_0^{\alpha,\beta}, \Psi_2^{\alpha,\beta})$ issues des orbitales moléculaires (ψ_0, ψ_2) d'énergies E_0 et E_2 . On écrit ensuite la matrice de spin orbite correspondante sur la base $(\Psi_0^{\alpha,\beta}, \Psi_2^{\alpha,\beta})$ et on obtient alors :

$$\begin{array}{ccccc} \hat{L} \cdot \hat{S} & \Psi_0^\alpha & \Psi_0^\beta & \Psi_2^\alpha & \Psi_2^\beta \\ \Psi_0^{\alpha*} & E_0 & 0 & 0 & -a \\ \Psi_0^{\beta*} & 0 & E_0 & a & 0 \\ \Psi_2^{\alpha*} & 0 & a & E_2 & 0 \\ \Psi_2^{\beta*} & -a & 0 & 0 & E_2 \end{array} \quad (12)$$

La seconde étape est la diagonalisation de cette matrice : celle-ci a été effectuée de manière analytique en utilisant le programme Matlab ce qui nous a permis d'accéder à ses valeurs propres. Nous avons ensuite sélectionnés le jeu de deux vecteurs propres associés aux racines de plus basse énergie, nous les avons normalisés et nous les avons développés sur la base $(\Psi_0^{\alpha,\beta}, \Psi_2^{\alpha,\beta})$. Ceci nous a alors donné accès au doublet de Kramers $\{|\Psi_k\rangle, |\Psi_k^*\rangle\}$ présenté dans l'équation 13.

$$\begin{array}{c}
 \left. \begin{array}{c}
 \frac{\beta_0}{\sqrt{2}} \left[1 - \frac{a^2}{2(E_2 - E_0)^2} \right] \\
 0 \\
 \alpha_0 \left[1 - \frac{a^2}{2(E_2 - E_0)^2} \right] \\
 0 \\
 \frac{\beta_0}{\sqrt{2}} \left[1 - \frac{a^2}{2(E_2 - E_0)^2} \right] \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0
 \end{array} \right\} |\Psi_k\rangle \\
 \left(\begin{array}{ccc}
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -\frac{a.\delta_2}{\sqrt{2}(E_2 - E_0)} \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \frac{a.\delta_2}{\sqrt{2}(E_2 - E_0)} \\
 0 & 0 & 0
 \end{array} \right) \\
 \underbrace{\psi_0^\alpha \quad \psi_0^\beta \quad \psi_2^\alpha \quad \psi_2^\beta}
 \end{array}$$

(13)

$$\begin{array}{c}
 \left. \begin{array}{c}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0
 \end{array} \right\} |\Psi_k^*\rangle \\
 \left(\begin{array}{ccc}
 0 & 0 & 0 \\
 0 & \frac{a.\delta_2}{\sqrt{2}(E_2 - E_0)} & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & \frac{a.\delta_2}{\sqrt{2}(E_2 - E_0)} & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \frac{\beta_0}{\sqrt{2}} \left[1 - \frac{a^2}{2(E_2 - E_0)^2} \right] \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \alpha_0 \left[1 - \frac{a^2}{2(E_2 - E_0)^2} \right] \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \frac{\beta_0}{\sqrt{2}} \left[1 - \frac{a^2}{2(E_2 - E_0)^2} \right]
 \end{array} \right) \\
 \underbrace{\psi_0^\alpha \quad \psi_0^\beta \quad \psi_2^\alpha \quad \psi_2^\beta}
 \end{array}$$

La troisième et dernière étape consiste maintenant à appliquer sur ce doublet de Kramers le terme de Zeeman électronique. Etant donné la définition des orbitales moléculaires de départ, le calcul que nous menons actuellement doit nous donner accès à la composante g_y de l'ion ferreux; nous allons donc restreindre l'application du terme $k\vec{L} + g_e\vec{S}$ à la simple direction y.

Nous allons calculer l'ensemble des éléments $\langle k\hat{L}_y + g_e\hat{S}_y \rangle \Psi_k \rangle$ et $\langle k\hat{L}_y + g_e\hat{S}_y \rangle \Psi_k^* \rangle$ puis nous projeterons ceux-ci sur la base de kets $\{|\Psi_k\rangle, |\Psi_k^*\rangle\}$. La diagonalisation de la matrice résultante nous donnera alors directement accès à la composante de tenseur \tilde{g} considérée.

$$\text{Nous avons ainsi obtenu : } g_y(Fe^{2+}) \approx g_e(\alpha_0^2 + \beta_0^2) + k \frac{\xi \cdot \delta_2^2}{2(E_2 - E_0)} (\sqrt{3}\alpha_0 - \beta_0)^2 \quad (14)$$

Nous avons adopté une démarche analogue pour traiter les deux autres cas de figure, à savoir les jeux d'orbitales moléculaires (ψ_0, ψ_1) et (ψ_0, ψ_3) . Cela nous a permis d'accéder aux composantes g_z et g_x dont les expressions formelles sont les suivantes :

$$\begin{cases} g_x(Fe^{2+}) \approx g_e(\alpha_0^2 + \beta_0^2) + k \frac{\xi \cdot \varepsilon_3^2}{2(E_3 - E_0)} (\sqrt{3}\alpha_0 + \beta_0)^2 \\ g_z(Fe^{2+}) \approx g_e(\alpha_0^2 + \beta_0^2) + k \frac{2\xi \cdot \gamma_1^2}{(E_1 - E_0)} \beta_0^2 \end{cases} \quad (15)$$

Nous rappelons que les relations établies par Bertrand et al. pour les expressions théoriques des trois composantes de tenseur pour le cas de l'ion ferreux sont les suivantes :

$$\begin{cases} g_{2x} = g_e - \frac{8\lambda_2}{\Delta_{yz}} \sin^2 \left(\theta + \frac{\pi}{3} \right) \\ g_{2y} = g_e - \frac{8\lambda_2}{\Delta_{xz}} \sin^2 \left(\theta - \frac{\pi}{3} \right) \\ g_{2z} = g_e - \frac{8\lambda_2}{\Delta_{xy}} \sin^2 \theta \end{cases} \quad (16)$$

Une équivalence formelle de ces relations avec celles que nous venons d'établir est obtenue sous trois conditions :

- Une série de deux substitutions : $\alpha_0 = \cos \theta$ et $\beta_0 = \sin \theta$.
- L'application d'un facteur de covalence de 80% ($k = 0,8$) pour la prise en compte de la contribution supposée des ligands au tenseur \tilde{g} du système fer-soufre étudié.
- La normalisation conjointe de l'état fondamental ($\alpha_0^2 + \beta_0^2 = 1$) et des états excités ($\gamma_1 = \delta_2 = \varepsilon_3 = 1$) permettant de décrire la structure électronique de l'ion ferreux.

Nous venons donc de montrer que le modèle que nous avons mis en place pour le calcul "explicite" du tenseur dans les systèmes fer-soufre pouvait se ramener à une simple méthodologie de calcul perturbatif au second ordre. Cela nous a notamment donné l'occasion de détailler les différentes étapes de calcul qui nous avaient conduit à établir les relations 6.7 et 6.8 présentées en section VI.2.2.ii. et nous avons pu vérifier sans ambiguïté l'analogie de ces expressions avec celles issues du modèle de Bertrand *et al.*. Enfin, nous pouvons confirmer que la méthode de calcul perturbatif au second ordre est suffisamment fiable pour accéder au tenseur \tilde{g} du centre fer-soufre de type Rieske dans la mesure où ce sont les termes de second ordre qui vont principalement contribuer à cette quantité, les termes d'ordre supérieur étant négligeables. Pour cette raison, l'ensemble des résultats qui sont être présentés dans le chapitre VI font exclusivement appel à la méthode utilisant la théorie des perturbations pour ce qui concerne le calcul théorique du tenseur \tilde{g} des agrégats [2Fe-2S].

Annexe 3 : Traitement théorique du mécanisme ADM/ADE

Cette nouvelle section sera consacrée à la présentation des étapes de calcul ayant permis de déterminer une expression de la valeur moyenne de tenseur \tilde{g} pour le cas des agrégats fer-soufre mettant en jeu des mécanismes de type ADM et ADE (systèmes type Rieske déprotonée et cluster I/II de XO).

Le mécanisme d'échange antisymétrique de Dzyaloscinsky et Moriya (ADM) est un terme de la forme $\vec{d}_{ab} [\vec{S}_a \times \vec{S}_b]$ permettant le mélange d'états de type Heisenberg de même localisation électronique que l'on note $\Psi_a(S,M)$ et $\Psi_a(S-1,M\pm 1)$.

Le mécanisme de double échange (ADE) est un terme de la forme $2i\vec{K}_{ab}\vec{T}_{ab}(\vec{S}_b - \vec{S}_a)$ permettant le mélange d'états de type Heisenberg de différente localisation électronique que l'on note $\Psi_a(S,M)$ et $\Psi_b(S,M\pm 1)$, $\Psi_b(S-1,M\pm 1)$.

Pour le cas de l'agrégat fer-soufre réduit, nous considérons les états localisés suivants :

$$\begin{cases} |A\rangle = \psi_a = \text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+} \\ |B\rangle = \psi_b = \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+} \end{cases} \quad (1)$$

Pour le cas de l'agrégat fer-soufre réduit, nous allons considérer les états de spin suivants : $|1/2, \pm 1/2\rangle, |3/2, \pm 3/2\rangle$ et $|3/2, \pm 1/2\rangle$. Les mécanismes d'échange et de double échange antisymétrique vont permettre le mélange des états $|1/2, 1/2\rangle \Leftrightarrow \{|3/2, 3/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle\}$ et le mélange des états $|1/2, -1/2\rangle \Leftrightarrow \{|3/2, -3/2\rangle, |3/2, 1/2\rangle\}$. Le problème à traiter est donc un problème (6×6).

Pour étudier le cas quelconque d'un agrégat fer-soufre soumis au mécanisme ADM (localisé) et ADE (délocalisé), nous allons utiliser les deux fonctions propres de plus basse énergie (-) :

$$\begin{cases} \Psi^-(1/2, M) = c_a(1/2)\Psi_a(1/2, M) + c_b(1/2)\Psi_b(1/2, M) \text{ avec } M = \pm 1/2 \\ \Psi^-(3/2, M) = c_a(3/2)\Psi_a(3/2, M) + c_b(3/2)\Psi_b(3/2, M) \text{ avec } M = \pm 3/2, \pm 1/2 \end{cases} \quad (2)$$

Nous allons ensuite étudier l'effet des opérateurs $\vec{d}_{ab} [\vec{S}_a \times \vec{S}_b]$ (ADM) et $2i\vec{K}_{ab}\vec{T}_{ab}(\vec{S}_b - \vec{S}_a)$ (ADE) sur ces deux fonctions propres sachant que nous considérons le cas où vecteurs \vec{K}_{ab} et \vec{d}_{ab} sont orientés le long de l'axe x (axe S-S des atomes de soufre pontants). Par souci de clarté, nous allons ramener le problème (6×6) de départ à deux problèmes (3×3) et nous allons arbitrairement traiter celui qui concerne le mélange des états de spin $|1/2, 1/2\rangle \Leftrightarrow \{|3/2, 3/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle\}$. Par ailleurs, nous ne présenterons les détails de calculs que dans le cas où les éléments de matrice considérés sont non nuls.

• Effet de l'opérateur ADE sur les états de spin

De manière générale, l'élément de matrice entre l'état $S=1/2$ et $S=3/2$ s'écrit :

$$\langle A(3/2, |M|) | 2i\vec{K}_{ab}\vec{T}_{ab}(\vec{S}_b - \vec{S}_a) B(1/2, |M| \pm 1) \rangle \quad (3)$$

Pour le cas des états $|1/2, 1/2\rangle \Leftrightarrow \{|3/2, 3/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle\}$, on obtient :

$$\begin{cases} \langle A(3/2, 3/2) | 2i\vec{K}_{ab}\vec{T}_{ab}(\vec{S}_b - \vec{S}_a) B(1/2, 1/2) \rangle = \frac{-iK_{abx}\sqrt{42}}{15} \\ \langle A(3/2, -1/2) | 2i\vec{K}_{ab}\vec{T}_{ab}(\vec{S}_b - \vec{S}_a) B(1/2, 1/2) \rangle = \frac{iK_{abx}\sqrt{14}}{15} \end{cases} \quad (4)$$

On peut réécrire cette équation sur la base des fonctions propres $\{\Psi^-(1/2, 1/2), \Psi^-(3/2, 3/2), \Psi^-(3/2, -1/2)\}$ ce qui nous conduit aux expressions suivantes :

$$\begin{cases} \langle \Psi^-(3/2, 3/2) | 2i\vec{K}_{ab}\vec{T}_{ab}(\vec{S}_b - \vec{S}_a) \Psi^-(1/2, 1/2) \rangle = \frac{-iK_{abx}\sqrt{14}}{15} [c_a(3/2)c_b(1/2) + c_a(1/2)c_b(3/2)] \\ \langle \Psi^-(3/2, -1/2) | 2i\vec{K}_{ab}\vec{T}_{ab}(\vec{S}_b - \vec{S}_a) \Psi^-(1/2, 1/2) \rangle = \frac{iK_{abx}\sqrt{14}}{15} [c_a(3/2)c_b(1/2) + c_a(1/2)c_b(3/2)] \end{cases} \quad (5)$$

• Effet de l'opérateur ADM sur les états de spin

De manière générale, l'élément de matrice entre l'état $S=1/2$ et $S=3/2$ s'écrit :

$$\langle A(3/2, |M|) | \vec{d}_{ab} | \vec{S}_a \times \vec{S}_b | A(1/2, |M| \pm 1) \rangle \quad (6)$$

Pour le cas des états $|1/2, 1/2\rangle \Leftrightarrow \{|3/2, 3/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle\}$, on obtient :

$$\begin{cases} \langle A(3/2, 3/2) | \vec{d}_{ab} | \vec{S}_a \times \vec{S}_b | A(1/2, 1/2) \rangle = \frac{id_{abx}\sqrt{42}}{4} \\ \langle A(3/2, -1/2) | \vec{d}_{ab} | \vec{S}_a \times \vec{S}_b | A(1/2, 1/2) \rangle = -\frac{id_{abx}\sqrt{14}}{4} \end{cases} \quad (7)$$

On peut réécrire cette équation sur la base $\{\Psi^-(1/2, 1/2), \Psi^-(3/2, 3/2), \Psi^-(3/2, -1/2)\}$:

$$\begin{cases} \langle \Psi^-(3/2, 3/2) | \vec{d}_{ab} | \vec{S}_a \times \vec{S}_b | \Psi^-(1/2, 1/2) \rangle = \frac{id_{abx}\sqrt{42}}{4} [c_a(1/2)c_a(3/2) + c_b(1/2)c_b(3/2)] \\ \langle \Psi^-(3/2, -1/2) | \vec{d}_{ab} | \vec{S}_a \times \vec{S}_b | \Psi^-(1/2, 1/2) \rangle = -\frac{id_{abx}\sqrt{14}}{4} [c_a(1/2)c_a(3/2) + c_b(1/2)c_b(3/2)] \end{cases} \quad (8)$$

• Recherche du doublet de Kramers

Au sein de la base $\{\Psi(1/2,1/2), \Psi(3/2,3/2), \Psi(3/2,-1/2)\}$, nous accédons à l'ensemble des éléments de matrice précédemment calculés :

	$\Psi(1/2,1/2)$	$\Psi(3/2,3/2)$	$\Psi(3/2,-1/2)$
$\Psi(1/2,1/2)$	0	$+iP$	$-iQ$
$\Psi(3/2,3/2)$	$-iP$	$(3/2)J_{eff}$	0
$\Psi(3/2,-1/2)$	$+iQ$	0	$(3/2)J_{eff}$

Avec :

$$\begin{cases} Q = \begin{bmatrix} \frac{K_{abx} \sqrt{14}}{15} (c_a(3/2) c_b(1/2) + c_a(1/2) c_b(3/2)) \\ -\frac{d_{abx} \sqrt{14}}{4} (c_a(1/2) c_a(3/2) + c_b(1/2) c_b(3/2)) \end{bmatrix} \\ P = \sqrt{3}Q \end{cases} \quad (9)$$

Nous allons maintenant résoudre le déterminant associé à la matrice (9). Pour ce faire, on pose $A = (3/2)J_{eff}$ et on recherche les valeurs propres x telles que :

$$\begin{vmatrix} 0 & iP & -iQ \\ -iP & A & 0 \\ iQ & 0 & A \end{vmatrix} \Rightarrow (A-x)[-x(A-x)-P^2-Q^2]=0 \quad (10)$$

On accède aux valeurs propres suivantes: $x = A$ et $x \approx A \pm \left(\frac{P^2 + Q^2}{A} \right)$ (11)

Nous pouvons alors déterminer l'expression des vecteurs propres associés, correspondants au doublet de Kramers (Ψ , Ψ^*) recherché. Si l'on se focalise sur le cas de l'état fondamental, nous exprimons ces états comme suit :

$$\begin{cases} \Psi(1/2,1/2) \rightarrow \left(1 + \frac{8Q^2}{9J_{eff}^2}\right) \Psi(1/2,1/2) + \frac{2iP}{3J_{eff}} \Psi(3/2,3/2) - \frac{2iQ}{3J_{eff}} \Psi(3/2,-1/2) \\ \Psi(1/2,1/2)^* \rightarrow \left(1 + \frac{8Q^2}{9J_{eff}^2}\right) \Psi(1/2,-1/2)^* - \frac{2iP}{3J_{eff}} \Psi(3/2,-3/2) + \frac{2iQ}{3J_{eff}} \Psi(3/2,1/2) \end{cases} \quad (12)$$

Nous précisons que le traitement du problème (3×3) que nous avons effectué sur la base des états $\{\Psi(1/2,1/2), \Psi(3/2,3/2), \Psi(3/2,-1/2)\}$ nous donne directement accès au premier doublet de Kramers Ψ . Le traitement du second problème (3×3) sur la base des états $\{\Psi(1/2,-1/2), \Psi(3/2,-3/2), \Psi(3/2,1/2)\}$ permettra d'accéder au second doublet de Kramers Ψ^* . Alternativement, nous avons déterminé l'expression de Ψ^* grâce à la convention de Griffith : $\Psi(S,M)^* = (-1)^{S-M} \Psi(S,-M)$ sachant que les coefficients associés sont des complexes conjugués.

• Calcul du tenseur \tilde{g}

A partir du doublet de Kramers de l'équation (12), nous avons calculé les éléments de matrice issus de l'application du terme de Zeeman $k\vec{L} + g_e\vec{S}$ selon les directions x, y et z (voir aussi **Annexe 2**). Nous allons considérer que cet opérateur peut se réécrire sous la forme $g_s\vec{S}$ dans la mesure où on cherche ici à déterminer une expression de la valeur moyenne g_{av} ce qui consiste à calculer les valeurs isotropes du tenseur \tilde{g} . Comme précédemment, nous ne traiterons que du cas des éléments de matrice non nuls.

On réécrit tout d'abord le doublet de Kramers sous une forme simplifiée telle que

$$\begin{cases} \Psi^-(1/2, 1/2) \rightarrow a|1/2, 1/2\rangle + ib|3/2, 3/2\rangle - ic|3/2, -1/2\rangle \\ \Psi^-(1/2, 1/2)^* \rightarrow a|1/2, -1/2\rangle - ib|3/2, -3/2\rangle + ic|3/2, 1/2\rangle \end{cases} \quad (13)$$

Et on rappelle les relations suivantes :

$$\begin{cases} \hat{S}_x = \frac{I}{2}(S^+ + S^-) & \begin{cases} \hat{S}^+|S, M\rangle = \sqrt{(S-M)(S+M+1)}|S, M+1\rangle \\ \hat{S}^-|S, M\rangle = \sqrt{(S+M)(S-M+1)}|S, -1\rangle \end{cases} \\ \hat{S}_y = \frac{-i}{2}(S^+ - S^-) \end{cases} \quad (14)$$

○ Éléments de matrice selon la direction z

$$\begin{cases} \langle \Psi^-(1/2, 1/2) | g\hat{S}_z | \Psi^-(1/2, 1/2) \rangle = g_{(1/2)} \left(\frac{a^2}{2} \right) + g_{(3/2)} \left(\frac{3b^2}{2} \right) - g_{(3/2)} \left(\frac{c^2}{2} \right) \equiv Z \\ \langle \Psi^-(1/2, 1/2)^* | g\hat{S}_z | \Psi^-(1/2, 1/2)^* \rangle = g_{(1/2)} \left(\frac{-a^2}{2} \right) - g_{(3/2)} \left(\frac{3b^2}{2} \right) + g_{(3/2)} \left(\frac{c^2}{2} \right) \end{cases} \quad (15)$$

○ Éléments de matrice selon la direction y

$$\langle \Psi^-(1/2, 1/2)^* | g\hat{S}_y | \Psi^-(1/2, 1/2) \rangle = i \left[g_{(1/2)} \left(\frac{a^2}{2} \right) + g_{(3/2)} (bc\sqrt{3} - c^2) \right] \equiv iY \quad (16)$$

○ Éléments de matrice selon la direction x

$$\langle \Psi^-(1/2, 1/2)^* | g\hat{S}_x | \Psi^-(1/2, 1/2) \rangle = g_{(1/2)} \left(\frac{a^2}{2} \right) + g_{(3/2)} (bc\sqrt{3} - c^2) \equiv X \quad (17)$$

On rappelle que l'énergie de la transition RPE coïncide avec le quantum d'énergie $h\nu$ et que l'hamiltonien correspondant au terme Zeeman du problème s'écrit comme suit :

$$H_{Ze} = \beta_e \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (18)$$

Avec \vec{B} le champ magnétique externe, \vec{S} le spin électronique et β_e le magnéton de Bohr.

Dans une direction (u,v,w) quelconque, on peut réécrire cet hamiltonien :

$$H_{Ze} = uH_x + vH_y + wH_z \quad (19)$$

Sur la base des états de Kramers (Ψ , Ψ^*), on obtient alors la matrice suivante :

$$\begin{vmatrix} wZ & (uX - ivY) \\ (uX + ivY) & -wZ \end{vmatrix} \quad (20)$$

La résolution du déterminant séculaire associé à cette matrice donne accès aux racines d'énergies suivantes :

$$E = \pm \sqrt{w^2 Z^2 + u^2 X^2 + v^2 Y^2} \quad (21)$$

$$\text{Ceci équivaut à écrire : } h\nu = 2\beta_e B \sqrt{w^2 Z^2 + u^2 X^2 + v^2 Y^2} \quad (22)$$

L'équation 21 correspond à l'écriture matricielle du tenseur \vec{g} . On va extraire la trace de cette matrice afin de déterminer les expressions des composantes principales g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} . On obtient :

$$\begin{aligned} - \text{ En } xx, \text{ on a : } 2\beta_e BZ &= \beta_e B [g_{(1/2)}(a^2) + g_{(3/2)}(3b^2 - c^2)] \\ - \text{ En } yy, \text{ on a : } 2\beta_e BY &= \beta_e B [g_{(1/2)}(a^2) + g_{(3/2)}(bc\sqrt{3} + 2c^2)] \\ - \text{ En } zz, \text{ on a : } 2\beta_e BX &= \beta_e B [g_{(1/2)}(a^2) + g_{(3/2)}(2\sqrt{3}bc - 2c^2)] \end{aligned} \quad (23)$$

$$\text{On rappelle les substitutions précédemment effectuées : } \begin{cases} a = \left(1 + \frac{8Q^2}{9J_{eff}^2}\right) \\ b = \frac{2P}{3J_{eff}} \\ c = \frac{2Q}{3J_{eff}} \end{cases} \quad (24)$$

Sachant que la valeur moyenne g_{av} est définie comme $(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})/3$, ceci nous conduit finalement à l'expression suivante de la valeurs moyenne g_{av} :

$$g_{av} \approx g_{av}(1/2) \left(1 + \frac{16Q^2}{9J_{eff}^2}\right) + g_{av}(3/2) \left(\frac{16Q^2}{27J_{eff}^2}\right) \quad (25)$$

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous allons maintenant faire le bilan de ce travail de thèse et en établir les différentes conclusions et perspectives. Nous nous sommes intéressée à l'étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité des propriétés spectroscopiques et magnétiques de composés bioinorganiques à base de fer. La démarche adoptée s'est orientée selon deux principaux axes visant à la modélisation théorique et à la rationalisation des variations associées aux paramètres caractéristiques issus de la spectroscopie Mössbauer d'une part, et de la technique de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), d'autre part.

La première étude que nous avons menée concerne des systèmes simples de complexes métalliques à base de fer. Elle visait à la mise en place de corrélations calculs-expérience dans le cas du déplacement isomérique δ et de l'éclatement quadripolaire ΔE_Q qui sont les quantités spécifiques associées à la technique Mössbauer. Nous avons pu vérifier que la modélisation du paramètre δ était délicate. En effet, l'existence d'une corrélation liant le déplacement isomérique expérimental à la densité électronique calculée sera fonction de la méthode de calcul utilisée : les potentiels de type GGA BP86 et PW91 nous ont conduit à traiter séparément les composés étudiés en fonction du degré d'oxydation de l'ion fer (Fe^{3+} ou Fe^{2+}) tandis que le potentiel hybride B3LYP nous a conduit à une seule et unique courbe de calibration. Par ailleurs, les corrélations qui ont été mises en place pour des systèmes simples tels que les complexes de fer visent également à être transposées à l'étude de systèmes plus complexes tels que les sites actifs de protéines. Dans ce contexte précis, il est important de noter que l'utilisation du potentiel hybride B3LYP s'avérera impossible en raison de la taille conséquente de ce type de système. Il faudra donc faire appel à des potentiels de type GGA (BP86/PW91).

Par la suite, nous nous sommes intéressée à la modélisation théorique des paramètres Mössbauer d'un système biologique, la catalase, qui est un composé héminique à base de fer. L'objectif de cette étude était de caractériser deux formes de composés II issus de la catalase (forme acide et forme basique) en rationalisant de manière théorique les valeurs des paramètres δ et ΔE_Q mesurés par l'expérience. Nous avons tenté d'appliquer les corrélations mises en place pour le calcul du déplacement isomérique de deux formes de ce système monomérique : native (Fe^{3+}) et composé II (Fe^{4+}). Ceci nous a permis de constater que les effets d'environnement pouvaient être très importants en ce qui concerne la modélisation du paramètre δ (cas de l'ion Fe^{4+}). Par ailleurs, ce paramètre n'étant pas discriminant par rapport à la question posée, nous nous sommes intéressée au calcul de l'éclatement quadripolaire de ce système. La modélisation de cette quantité étant moins sensible que ne l'est celle du déplacement isomérique, nous avons été en mesure de confirmer que la forme de catalase présente à basse valeur de pH était celle qui résultait de la protonation de la fonction oxo-ferryl $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}] \rightarrow [\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{OH}]$.

Par la suite, nous nous sommes intéressée à la modélisation des paramètres Mössbauer du composé I issu de la catalase, celui-ci correspondant à un système couplé métal-radical. Les expériences menées sur ce système avaient donné lieu à des résultats contradictoires puisque la technique Mössbauer associait les formes basique et acide du composé I à des systèmes de spin $S=1/2$ tandis que la spectroscopie RPE détectait la forme acide comme un système de spin $S=3/2$. Les premiers résultats que nous avons obtenus n'ont malheureusement pas permis de trancher quant à cette question, l'étude que nous avons menée ayant été exclusivement concentrée sur la forme basique du composé I.

Il serait souhaitable que le travail préliminaire que nous avons entamé soit poursuivi dans le cas du traitement de la forme acide du composé I issu de la catalase. Néanmoins, nous avons de nouveau pu mettre en évidence l'importance de la modélisation de l'environnement de ce système. En effet, en accord avec la littérature (M.T.Greene), il a été constaté que la présence de contre-ions dans l'environnement immédiat du composé I influençait directement la localisation du radical porphyrinique (celui-ci se trouvant déplacé du ligand proximal vers le cycle héminique) et que ceci avait pour effet de modifier le mode de couplage de ce système (l'état ferromagnétique $S=3/2$ devenant plus stable que l'état antiferromagnétique $S=1/2$). De la même manière, il sera intéressant d'effectuer le même type d'investigation pour le cas de la forme acide.

La seconde étude que nous avons menée concernait les systèmes dimériques présentant un couplage magnétique de leurs sites métalliques de fer. Nous nous sommes intéressée à la modélisation du paramètre caractéristique issu de la technique RPE, à savoir le tenseur \tilde{g} des agrégats $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ réduits. Nous avons mis en place un modèle phénoménologique visant à rationaliser les variations de deux quantités biophysiques spécifiques : la valeur moyenne de tenseur \tilde{g} (g_{av}) et la constante d'échange effective J_{eff} .

La structure électronique des clusters fer-soufre est connue pour être régie par trois termes principaux : le super échange J , le double échange B et le terme de piégeage ΔE . Il existe une forme de compétition entre ces termes dans la mesure où les paramètres J et ΔE vont tendre à la localisation électronique de l'électron réducteur sur un site de fer préférentiel tandis que le paramètre B va tendre à la délocalisation de cet électron entre les deux sites métalliques. Le terme de piégeage ΔE contient deux principales contributions : ΔE_{vib} est le terme vibronique couplant la géométrie de l'agrégat fer-soufre à l'état rédox des sites de fer et ΔE_{stat} est le terme statique provenant de divers facteurs (nature chimique des ligands ΔE_{chem} , orientation des ligands ΔE_{Ω} , effets de solvant ΔE_{solv} , etc.).

La plupart des études théoriques qui ont été effectuées sur des agrégats $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ réduits faisaient intervenir les termes J , B et ΔE_{vib} . La principale nouveauté apportée par notre modèle phénoménologique fut la prise en compte explicite du terme statique ΔE_{stat} au sein d'un terme plus général ΔE . Pour l'ensemble des clusters fer-soufre étudiés, nous avons relié la variation des valeurs moyennes $\{g_{\text{av}}\}$ et des constantes d'échange effectives au ratio $\Delta E/B$ auquel on a pu accéder grâce au calcul des états HS correspondant ($S=9/2$). Pour le calcul de la valeur moyenne g_{av} de ces agrégats, nous avons dérivé une expression générale faisant intervenir les tenseurs locaux \tilde{g}_i de chaque ion métallique, ces quantités étant estimées grâce au calcul des états BS correspondants ($M_s=1/2$).

Parmi les systèmes étudiés, nous nous sommes intéressée aux clusters fer-soufre des famille de protéines ferrédoxines (type plante et type adrénodoxine/putidarédoxine) et Rieske, aux systèmes mutants de ces deux familles ($\text{Cys} \leftrightarrow \text{Ser}$ et $\text{His} \leftrightarrow \text{Cys}$), aux analogues synthétiques, à l'agrégat $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ issu de la Rieske à pH 14, aux clusters I et II des Xanthine oxydases et aux systèmes fer-soufre sauvage et mutés ($\text{Cys} \leftrightarrow \text{Ser}$) de la protéine ferrédoxine de type thiorédoxine issue de *Cp/Aa*. Cet ensemble d'agrégats s'est révélé pertinent pour notre investigation puisqu'ils présentent des valeurs moyennes g_{av} comprises entre 1,91 (Rieske) et 2,01 (XO-II) et qu'ils admettent des valeurs de constantes d'échange effectives J_{eff} variant entre 40 cm^{-1} (Rieske à pH 14) et 540 cm^{-1} (putidarédoxine).

Le ratio $\Delta E/B$ s'est avéré être le facteur clé permettant d'indexer le degré de localisation/délocalisation électronique au sein de ces divers agrégats fer-soufre. Parmi les différentes contributions au terme de piégeage électronique ΔE_{stat} , nous avons tout d'abord estimé l'impact du terme ΔE_{chem} lié à la nature chimique des ligands de ces agrégats.

Nous avons observé que l'effet de ce terme n'était pas additif (cas des complexes modèles) et que son maximum était atteint lors de la bisubstitution de ligands (cas de clusters de type Rieske $\Delta E/B \approx 4,5$ comparé à celui des agrégats de ferrédoxines de type plante $\Delta E/B \approx 0,5$). Nous avons ensuite étudié les effets d'orientation des ligands liés au terme ΔE_{Ω} et nous avons mis en évidence l'importance du positionnement des paires libres des atomes de soufre ligands. Par le biais de simples effets électrostatiques, ces paires libres vont influencer la structure électronique des agrégats considérés (tenseur \tilde{g} axial ou rhombique) et cela va se répercuter dans le degré de localisation électronique. Un exemple typique fut apporté par les clusters fer-soufre de ferrédoxines de type plante et de type thiorédoxine *Cp/Aa*. Ces deux clusters sont structuralement équivalents au niveau du site Fe#2 mais diffèrent au niveau du site Fe#1. Nos calculs ont montré que l'électron réducteur se localisait sur le site Fe#1 du cluster de type plante tandis qu'il se localisait sur le site Fe#2 du cluster de type thiorédoxine. Pour les deux cas de figure, l'électron réducteur se trouve être sur le site de fer le plus exposé au solvant (voir ci-dessous).

Dans le cas des agrégats particuliers que sont ceux de la Rieske déprotonée et des clusters II de la famille des Xanthine Oxydases, le point clé permettant la manifestation expérimentale du terme d'échange antisymétrique était la faible valeur de la constante d'échange effective ($J_{\text{eff}} \sim 40\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$). Nous avons pu reproduire l'ordre de grandeur de cette quantité dont la magnitude est liée à la quasi équivalence énergétique des deux sites de fer.

Un des principaux contributeurs au terme statique est le terme de solvation ΔE_{solv} . En fonction de la proximité et de l'orientation du cluster fer-soufre vis-à-vis de la surface de la protéine, on aura un facteur de piégeage électronique dû aux effets de solvant. Nous avons mis en évidence l'importance de sa prise en compte lors de la modélisation des paramètres spectroscopiques des agrégats fer-soufre de ferrédoxines de plante. En l'absence de ΔE_{solv} , la valeur moyenne g_{av} que nous estimions était trop grande (1,99) et la constante d'échange effective J_{eff} calculée était trop faible (37 cm^{-1}). En tenant compte du solvant ($\Delta E_{\text{solv}}/B \approx 2,0$), on a pu abaisser la valeur moyenne (1,96) et augmenter la constante d'échange effective (200 cm^{-1}). La prise en compte de cet effet nous a permis de reproduire les données mesurées expérimentalement pour ces systèmes. Il faut cependant préciser que le modèle utilisé pour tenir compte de la solvation des agrégats fer-soufre était relativement simple. Une perspective intéressante serait donc de faire appel à une technique de calcul plus élaborée combinant la mécanique quantique et le mécanique moléculaire QM/MM.

La méthode QM/MM permettrait d'aller au-delà du modèle que nous avons mis en place. Nous aurions la possibilité de traiter le problème électronique des agrégats fer-soufre via un modèle en trois couches.

La première couche impliquerait le calcul DFT (QM) de la structure électronique du groupement prosthétique et de son environnement immédiat (ligands et acides aminés proches). Le cas idéal consisterait à utiliser la géométrie dans l'état réduit de l'agrégat (données cristallographiques) mais on a pu remarquer qu'il existait peu de données expérimentales de ce type pour ce qui concerne les centres $[2\text{Fe-2S}]$. Pour pallier à ce problème, il faudrait donc effectuer l'optimisation en géométrie du cluster dans l'état BS réduit. Cependant, nous avons vu que l'état BS (localisé) correspondait à un effet maximal du terme ΔE_{vib} et qu'il exaltait les différences structurales se produisant lors de la réduction du cluster (valeurs Δr négatives). Pour accéder à la structure électronique de l'agrégat réduit, il serait pertinent de faire appel à des méthodes *ab initio* telles que la méthode Möller-Plesset. Il faut tout de même garder à l'esprit que les méthodes de type Post-HF ne sont applicables que pour le cas de systèmes de taille raisonnable et qu'elles ne permettront pas l'étude du cluster fer-soufre sous sa forme $[2\text{Fe-2S}](\text{Cys})_4$.

La seconde couche engloberait l'intégralité de la matrice protéique et permettrait d'incorporer tout l'environnement électrostatique. Cette couche tiendrait compte du potentiel électrostatique créé par la distribution de charges et permettrait d'inclure le réseau de liaisons hydrogènes. Ce réseau est connu pour stabiliser le cluster fer-soufre au sein de la protéine et implique des liaisons avec les atomes de soufre pontants et ligands de l'agrégat [2Fe-2S]. Cependant, ce réseau aura peu d'influence sur la quantité $\Delta E/B$ puisque ce ratio rend compte de la localisation/délocalisation électronique impliquant les deux sites de fer.

La troisième et dernière couche impliquerait le solvant. Celui-ci serait inclus de manière explicite via des molécules d'eau attachées à la surface de la protéine et il serait pris en compte implicitement via un continuum diélectrique. C'est la modélisation de cette couche qui va s'avérer être la plus critique. En effet, lorsque l'on tente d'estimer de manière calculatoire le degré de piégeage par le solvant (via le ratio $\Delta E_{\text{solv}}/B$) et qu'il en résulte une localisation supplémentaire de l'électron réducteur pour un agrégat [2Fe-2S] donné, il faut prendre certaines précautions avec ce type de résultats. In vivo, l'accessibilité du cluster par le solvant (molécules d'eau) va fortement dépendre du fait que, de par sa fonction, la protéine peut exister individuellement ou être associée dans des complexes (ou super complexes). De plus, lorsqu'elles sont purifiées en solution, la tendance qu'ont les protéines à former des dimères (voire même des structures plus complexes) va être modulée par la concentration en sel du milieu. A hautes concentrations (conditions habituelles de cristallisation), des tétramères peuvent résulter de l'oligomérisation de dimères. Enfin, le ratio $\Delta E_{\text{solv}}/B$ sera sensible aux conformations locales de la protéine tout comme il sera fonction de l'orientation et de la proximité du cluster fer-soufre vis-à-vis de la surface de la protéine.

Pour finir, nous pouvons donc conclure au fait que la méthode DFT est un outil puissant pouvant servir soit à valider les conclusions établies à l'issue de l'analyse des données expérimentales soit à exclure les possibilités qui ont été proposées au préalable. Ainsi, dans le domaine de la chimie bio-inorganique, son utilisation s'est grandement démocratisée pour la mise en place de corrélations entre les données issues de l'expérience et celles issues de calculs théoriques. Cependant, il faut rester prudent lorsque l'on effectue des études théoriques à l'aide de cette méthode et garder à l'esprit que le véritable travail reste celui de la construction de modèles adéquats et que cela peut s'avérer difficile en particulier lorsqu'il s'agit de prendre en compte l'intégralité de l'environnement des systèmes considérés.

TITLE

Density Functional Theory (DFT) study of the electronic and magnetic properties of iron complexes. Application to Catalase and Iron-Sulfur Systems.

SUMMARY

This PhD work is divided into two parts and aims at modeling some spectroscopic quantities (Mössbauer, EPR and magnetism) measured in iron containing bioinorganic systems with Density Functional Theory (DFT). The first part of this work deals with the theoretical calculation of two Mössbauer parameters: the isomeric shift δ and the quadrupole splitting ΔE_Q . First, correlations between calculations and experimental data have been established for simple iron complexes. Second, we have been interested in the investigation of a biological system, catalase, an iron containing heme, and we have tried to characterize its various forms. The second part of this work was devoted to rationalizing the variations of two parameters: the EPR g-average value, g_{av} ($= (\sum g_i)/3$), and the effective exchange coupling constant J_{eff} . We have considered a set of [2Fe-2S] clusters in biological systems (ferredoxins, Rieske proteins, xanthine oxydases, etc). We have modeled these quantities with a phenomenological model involving the competition between two antagonist terms: the double exchange term B which reflects electronic delocalization between the iron sites and the trapping term ΔE which preferentially localizes the reducing electron on one iron site. We have been able to express analytically g_{av} et J_{eff} as a function of the ratio $\Delta E/B$ allowing us to explain the source of the observed variations.

KEY-WORDS

Density Functional Theory
Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy
Mössbauer spectroscopy
Iron-sulfur cluster

Catalase
Super exchange mechanism
Vibronic coupling
Broken symetry

TITRE DE LA THÈSE EN FRANÇAIS

Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre

RESUMÉ DE LA THÈSE EN FRANÇAIS

Ce travail de thèse s'articule selon deux axes principaux et vise à modéliser, au moyen de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), des grandeurs spectroscopiques (Mössbauer, RPE et magnétisme) mesurées pour des systèmes bioinorganiques à base de fer. La première partie de ce travail est relative au calcul théorique de deux quantités caractéristiques issues de la spectroscopie Mössbauer : le déplacement isomérique δ et de l'éclatement quadripolaire ΔE_Q . Dans un premier temps, des corrélations calculs-expérience ont été mises en place pour l'étude de simples complexes de fer. Dans un second temps, nous nous sommes intéressée à l'étude d'un système biologique, la catalase, qui est un composé hémunique à base de fer, afin d'en caractériser les différentes formes. La seconde partie de ce travail a été dédiée à la rationalisation des variations conjointes de deux grandeurs spectroscopiques RPE : la valeur moyenne de tenseur \tilde{g} , g_{av} ($= (\sum g_i)/3$), et la constante d'échange effective, J_{eff} . Nous avons considéré un ensemble d'agrégats de type $[2Fe-2S]$ issus de systèmes biologiques (ferrédoxines, protéines Rieske, xanthine oxydases, etc) et nous avons modélisé ces derniers paramètres via un modèle phénoménologique mettant en compétition deux termes antagonistes : le terme B de double-échange traduisant la *délocalisation* électronique entre les sites de fer et le terme de piégeage ΔE contribuant à la *localisation* préférentielle de l'électron réducteur sur l'un des deux sites de fer. Nous avons pu exprimer analytiquement g_{av} et J_{eff} en fonction du ratio $\Delta E/B$ et expliquer la source des variations observées.

MOTS-CLÉS

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique

Spectroscopie Mössbauer

Agrégat fer-soufre

Catalase

Interaction de Super Echange

Couplage vibronique

Symétrie brisée